

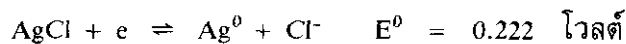
ข. โพลีเมอร์ไอเมตริกดิเตอร์ชันปฏิกิริยาการตกตะกอน ขั้วขั้วบอกที่ใช้ในระบบของการดิเตอร์แบบตกตะกอนตามปกติ จะอยู่ในรูปของโลหะที่สามารถเกิดปฏิกิริยาหรือไวต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ reacting cation หรือแอนไอออนที่จะเกิดเป็นตะกอน ขั้วเมมเบรนที่ไวต่อไอออนที่เกี่ยวข้องกับขบวนการของการดิเตอร์ก็สามารถใช้ได้กับการทดลองแบบนี้ได้ ตามปกติขั้วเฉื่อย เช่น ขั้วแพลตินัมก็สามารถใช้เป็นขั้วขั้วบอกสำหรับการวิเคราะห์แบบนี้ได้ ตัวอย่างเช่น ดิเตอร์ไอออน  $Zn^{2+}$  ด้วยไอออนเฟอร์โรไซยาไนด์ ศักย์ไฟฟ้าของสารละลายจะมีค่าเท่ากับเท่าไรขึ้นอยู่กับปริมาณของเฟอร์โรไซยาไนด์ที่มีอยู่ เนื่องจากครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้ คือ



เมื่อเติมดิเตอร์ดิเตอร์โรไซยาไนด์ลงไปทำปฏิกิริยากับ  $Zn^{2+}$  จะเกิดเป็นตะกอน  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  ศักย์ไฟฟ้าของสารละลายยังไม่มีเปลี่ยนแปลงเมื่อยังไม่ถึงจุดยุติ ต่อเมื่อเติมดิเตอร์เกินจุดยุติเพียงหยดแรกก็มีผลทำให้ความเข้มข้นของเฟอร์โรไซยาไนด์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ค่าศักย์ไฟฟ้าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วทันที ทำให้สามารถหาจุดยุติได้จากดิเตอร์ชันเคอร์ฟที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าอย่างรวดเร็ว

การทำโพลีเมอร์ไอเมตริกดิเตอร์ชันแบบตกตะกอนที่นิยมใช้กันกว้างขวางมากที่สุดคือ การดิเตอร์ด้วยดิเตอร์  $Ag^+$  ซึ่งใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของแอนไอออนจำพวก ฮาโลเจน, ซัลไฟด์, อาซีเนต, ฟอสเฟต และออกซาลेट เป็นต้น ขั้วขั้วบอกที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ ขั้วเงิน ตัวอย่างการดิเตอร์  $Cl^-$  ด้วย  $Ag^+$  ขั้วที่ใช้คือ ขั้วเงิน ซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายของ  $Cl^-$  ที่อิ่มตัวด้วย  $AgCl$  ดังนั้น ขั้วที่ใช้จึงเขียนสัญลักษณ์ได้เป็น  $Ag/AgCl$  ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ  $Ag^+$  และ  $Cl^-$  ซึ่งสามารถคำนวณได้ 2 แบบ คือ

แบบที่ 1 คัดจากครึ่งปฏิกิริยา



$$E_{Ag/AgCl} = E_{Ag/AgCl}^0 - 0.0591 \log |Cl^-| \quad \dots\dots (2.78)$$

แสดงว่า ศักย์ไฟฟ้าของขั้วจะมีค่าเท่ากับเท่าใดขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ  $Cl^-$

แบบที่ 2 คัดจากครึ่งปฏิกิริยา



$$E_{Ag} = E_{Ag}^0 - 0.0591 \log \frac{1}{|Ag^+|} \quad (2.79)$$

เนื่องจาก  $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$

$$\therefore E_{Ag} = E_{Ag}^0 - 0.0591 \log \frac{[Cl^-]}{K_{sp}} \quad \dots\dots (2.80)$$

$K_{sp}$  มีค่าคงที่ ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าของขั้วจะมีค่าเท่ากับเท่าไร ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ  $Cl^-$  เมื่อต้องการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วเทียบกับขั้วคาโลเมล ต้องใช้ขั้วคาโลเมลเป็นขั้วแอโนด จึงจะทำให้ได้เซลล์เป็นชนิดกัลวานิกเซลล์ (มีค่าศักย์ไฟฟ้าเป็น +)

เมื่อคำนวณตามสมการที่ 2.78

$$E_{cell} = E_{Ag/AgCl}^0 - 0.0591 \log [Cl^-] - E_{SCE} + E_j$$

$E_{Ag/AgCl}^0, E_{SCE}$  และ  $E_j$  มีค่าคงที่

$$\therefore E_{cell} = k + 0.0591 pCl \quad \dots\dots (2.81)$$

เมื่อคำนวณตามสมการที่ 2.79

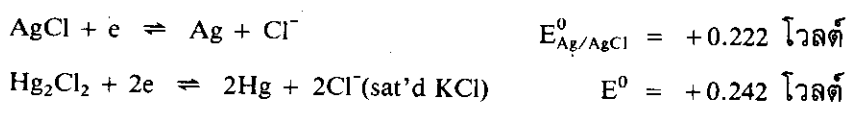
$$E_{cell} = E_{Ag}^0 - 0.0591 \log \frac{1}{[Ag^+]} - E_{SCE} + E_j$$

$$\therefore E_{cell} = Q - 0.0591 pAg \quad \dots\dots (2.82)$$

ตัวอย่างที่ 2.15 ในการทำโพเทนชิโอเมตริกติเตรชันของสารละลาย 0.0200 F คลอไรด์-ไอออนจำนวน 100 ลบ.ซม. ด้วย 0.100 F เงินไนเตรต โดยใช้ขั้วขั้วบอกเป็น  $Ag/AgCl$  และขั้วคาโลเมลอิมิตัวเป็นขั้วอ้างอิง จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้า เมื่อ

- a) อีก 1.00 ลบ.ซม. ก่อนถึงจุดสมมูล
- b) ถึงจุดสมมูล
- c) เกินจุดสมมูล 1.00 ลบ.ซม.

วิธีทำ ขั้วที่ใช้ทั้ง 2 ขั้ว เกิดปฏิกิริยาดังนี้



a) เมื่อเติมติเตรนต์ก่อนถึงจุดสมมูล 1 ลบ.ชม.

แสดงว่า เติมติเตรนต์เท่ากับ 19.0 ลบ.ชม. (ที่จุดสมมูลต้องเติม 20.0 ลบ.ชม.)

$$\begin{aligned}F_{\text{Cl}^-} &= \frac{100 \times 0.0200 - 19 \times 0.100}{119} \\ &= 8.4 \times 10^{-4} \\ p\text{Cl} &= 3.08\end{aligned}$$

ก่อนที่จะได้สมการที่ 2.81 ถ้าศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากรอยต่อของสารละลาย ( $E_j$ ) มีค่าน้อยมากจนสามารถตัดทิ้งได้ จะได้ว่า

$$\begin{aligned}k &= E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 - E_{\text{SCE}} \\ &= +0.222 - 0.242 \\ &= -0.020 \text{ โวลต์} \\ \therefore E_{\text{cell}} &= -0.020 + 0.0591 p\text{Cl} \\ &= -0.020 + 0.0591 \times 3.08 \\ &= 0.162 \text{ โวลต์}\end{aligned}$$

b) ที่จุดสมมูล

$$\begin{aligned}[\text{Ag}^+] &= [\text{Cl}^-] \\ \therefore [\text{Cl}^-] &= \sqrt{K_{\text{sp}}} = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} \\ &= 1.35 \times 10^{-5} \\ p\text{Cl} &= 4.87\end{aligned}$$

จากสมการที่ 2.81

$$\begin{aligned}E_{\text{cell}} &= -0.020 + 0.0591 \times 4.87 \\ &= 0.268 \text{ โวลต์}\end{aligned}$$

c) เมื่อเติมเกินจุดสมมูล 1 ลบ.ชม. (เติมไป 21.0 ลบ.ชม.)

แสดงว่า

$$\begin{aligned}F_{\text{Ag}^+} &= \frac{1.00 \times 0.100}{121} \\ &= 8.26 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

$$F_{Cl^-} = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{8.26 \times 10^{-4}}$$

$$= 2.2 \times 10^{-7}$$

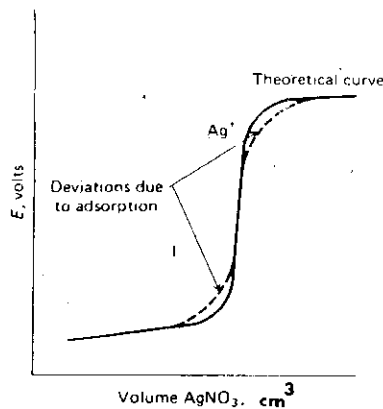
$$pCl = 6.66$$

จากสมการที่ 2.81

$$E_{cell} = -0.020 + 0.0591 \times 6.66$$

$$= 0.374 \text{ โวลต์}$$

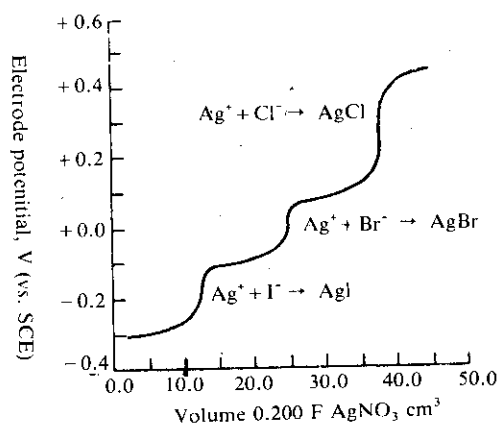
ลักษณะดิเทรชันเคอร์ฟของการติเตรตแบบตกตะกอน จากการทดลองจะคลาดเคลื่อนจากที่คำนวณได้ตามทฤษฎีเล็กน้อยในช่วงใกล้ ๆ ถึงจุดสมมูล ทั้งนี้ เป็นเพราะเกิดผลเนื่องจากการดูดซับไอออนที่ผิวของตะกอน ปรัชญาการณเช่นนี้จะเห็นได้ชัดเจนในการติเตรตไอโอไดต์ไอออนด้วยเงินไนเตรต ก่อนถึงจุดสมมูล AgI ที่เกิดขึ้นจะมีแรงดึงดูด I<sup>-</sup> ที่ยังไม่ถูกติเตรตไว้ที่ผิวของตะกอน ทำให้ความเข้มข้นของ I<sup>-</sup> ในสารละลายน้อยกว่าความเป็นจริง ซึ่งทำให้มีผลต่อการวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย ผลที่เกิดขึ้นนี้จะมีค่ามากที่บริเวณใกล้ ๆ จุดยุติ แต่ถ้าไกลจากจุดยุติปรัชญาการณที่เกิดขึ้นนี้จะไม่มีผลต่อการวัดศักย์ไฟฟ้า เพราะในสารละลายยังมีความเข้มข้นของไอโอไดต์ไอออนที่ยังไม่ถูกติเตรตเหลืออยู่มาก ความแตกต่างของเคอร์ฟที่ได้จากการทดลอง และจากการคำนวณแสดงไว้ในรูปที่ 2.21 เคอร์ฟที่ได้จากการทดลองจะคมชัดน้อยกว่าที่ได้จากการคำนวณตามทฤษฎี แต่อย่างไรก็ตาม จะไม่มีผลกระทบต่อการศึกษาจุดยุติ



รูปที่ 2.21 เคอร์ฟของการทำโพเทนชิโอเมตริกติเตรชันของไอโอไดต์ไอออนด้วยเงินไนเตรต

## โพเทนชิโอเมตริกดิเทรชันแบบตกตะกอนของสารละลายผสม

ประโยชน์ที่สำคัญยิ่งอีกอันหนึ่งของการทำโพเทนชิโอเมตริกดิเทรชัน ก็คือ การดิเทรตสารละลายผสม ไอออนแต่ละตัวในสารละลายผสมสามารถทำปฏิกิริยากับดิเตรนต์ได้แตกต่างกัน และให้ศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลต่างกัน ตัวอย่างเช่น สารละลายผสมของไอออนไอโอไดด์, โบรไมด์ และคลอไรด์ เมื่อถูกนำมาดิเทรตด้วยสารละลายของเงินไอออน พบว่าไอออนที่ถูกดิเทรตก่อนคือไอโอไดด์ เพราะค่าผลคูณของการละลายของเงินไอโอไดด์มีค่าน้อยที่สุด เมื่อไอโอไดด์ถูกดิเทรตจนถึงจุดยุติซึ่งจะมีไอโอไดด์เหลืออยู่ประมาณ 0.02% จากที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น โบรไมด์ก็จะเริ่มถูกดิเทรต เมื่อโบรไมด์ถูกดิเทรตจนถึงจุดยุติซึ่งจะมีโบรไมด์เหลืออยู่ประมาณ 0.3% จากที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น คลอไรด์ก็จะเริ่มถูกดิเทรต ลักษณะเคอร์ฟที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 2.22 จะเห็นได้ว่าตะกอนที่เกิดขึ้นเมื่อมีค่าผลคูณของการละลายแตกต่างกัน ก็มีผลทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูลต่างกัน ทำให้สามารถวิเคราะห์หาปริมาณของไอออนแต่ละตัวในสารละลายผสมได้จากช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้ามากที่สุด ในดิเทรชันเคอร์ฟ



รูปที่ 2.22 ดิเทรชันเคอร์ฟของการดิเทรต 2.50 มิลลิโมลของ I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> และ Cl<sup>-</sup> ด้วย 0.200 F AgNO<sub>3</sub>

การติเตเรตแบบตกตะกอน สารละลายผสมของเฮไลต์สามารถเกิดข้อผิดพลาดได้ เนื่องจากเกิดการตกตะกอนร่วม ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นจะอยู่ในช่วงประมาณ 1%-2% เมื่อไอออนของเฮไลต์ในสารละลายผสมมีปริมาณอยู่เท่า ๆ กัน สิ่งที่น่าสนใจในการติเตเรตก็คือ เมื่อไอออนโบรไมด์เริ่มตกตะกอนจะมีไอออนไอโอดีนเหลืออยู่ในสารละลายปริมาณเท่าไร หรือเมื่อคลอไรด์เริ่มตกตะกอนจะมีโบรไมด์เหลืออยู่ในสารละลายปริมาณเท่าไรนั้นสามารถคำนวณหาได้ดังตัวอย่างที่ 2.16

**ตัวอย่างที่ 2.16** สารละลายผสมของไอโอดีนและโบรไมด์ไอออนเข้มข้นอย่างละ 0.1 F จำนวน 25 ลบ.ซม. ถูกนำมาติเตเรตกับ  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.200 F จงคำนวณหาว่าไอโอดีนจะมีเหลืออยู่เท่าไร เมื่อโบรไมด์เริ่มถูกติเตเรต

**วิธีทำ**  $K_{sp}$  ของ  $\text{AgI} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 8.3 \times 10^{-17}$  ..... (1)

$K_{sp}$  ของ  $\text{AgBr} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5.2 \times 10^{-13}$  ..... (2)

สมการที่ (1)  $\div$  (2)

$$\frac{K_{sp}(\text{AgI})}{K_{sp}(\text{AgBr})} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{I}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{5.2 \times 10^{-13}}$$

$$\therefore \frac{[\text{I}^-]}{[\text{Br}^-]} = 1.6 \times 10^{-4}$$

$$[\text{I}^-] = 1.6 \times 10^{-4} [\text{Br}^-] \quad \text{..... (3)}$$

แสดงว่า เมื่อถึงจุดสมมูลของไอโอดีนจะมีไอโอดีนอยู่เท่ากับ  $1.6 \times 10^{-4}$  เท่าของโบรไมด์ เมื่อทำการติเตเรตถึงจุดสมมูลจุดแรก ซึ่งเป็นของไอโอดีนปริมาตรของสารละลายจะเพิ่มเป็นจำนวน  $25 + 12.5 = 37.5$  ลบ.ซม. ซึ่งมีผลทำให้ความเข้มข้นของโบรไมด์ ซึ่งยังไม่ถูกติเตเรตลดลง เพราะปริมาตรของสารละลายเพิ่มขึ้น

$$[\text{Br}^-] = \frac{25 \times 0.1}{37.5} = 6.67 \times 10^{-2} \text{ F}$$

นั่นคือ เมื่อโบรไมด์เริ่มตกตะกอนจะมีไอโอดีนเหลืออยู่เท่ากับ

$$1.6 \times 10^{-4} \times 6.67 \times 10^{-2} = 1.07 \times 10^{-5} \text{ F}$$

$$\therefore \text{จำนวนมิลลิโมลของไอโอดีนที่ไม่ตกตะกอน} = 1.07 \times 10^{-5} \times 37.5$$

$$= 4.0 \times 10^{-4}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนมิลลิโมลของไอโอดีนที่มีในตอนเริ่มต้น} &= 25 \times 0.1 \\ &= 2.5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \% \text{I}^- \text{ที่ไม่ตกตะกอน} &= \frac{4.0 \times 10^{-4}}{2.5} \times 100 \\ &= 1.6 \times 10^{-2} \\ &= 0.016 \\ &\approx 0.02 \end{aligned}$$

การติเตอรที่มีปริมาณของไอออนที่ถูกติเตอรเหลืออยู่น้อยกว่า 0.1% ถือว่าการติเตอรนั้นเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้น จึงถือได้ว่าไอโอดีนถูกติเตอรจนหมดแล้วโบรไมด์จึงเริ่มถูกติเตอร

ตัวอย่างที่ 2.17 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วเงิน (เทียบกับขั้วคาโลเมลล์มตัว) หลังจากเติม 5 ลบ.ซม. ของ 0.100 F  $\text{AgNO}_3$  ลงในสารละลายผสมของคลอไรด์กับไอโอดีนที่เข้มข้นอย่างละ 0.100 F จำนวน 25 ลบ.ซม.

วิธีทำ ไอโอดีนจะถูกติเตอรก่อนโดยที่คลอไรด์ไม่รบกวนการติเตอร

$$\begin{aligned} [\text{I}^-] &= \frac{25.0 \times 0.1 - 5.0 \times 0.1}{30} \\ &= \frac{1}{15} \text{ F} \end{aligned}$$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว คือ



$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}/\text{AgI}} &= -0.151 - 0.0591 \log[\text{I}^-] \\ &= -0.151 - 0.0591 \log \frac{1}{15} \end{aligned}$$

$$= -0.081 \text{ โวลต์}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{Ag}/\text{AgI}} - E_{\text{SCE}} \\ &= -0.081 - 0.242 \\ &= -0.323 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

ทุก ๆ จุดที่ทำการติเตตรงก่อนถึงจุดสมมูลของไอโอดีต์ สามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าได้แบบเดียวกันนี้

**ตัวอย่างที่ 2.18** จากโจทย์เดียวกับตัวอย่างที่ 2.17 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่คลอไรด์เริ่มถูกติเตตรง

**วิธีทำ** จากค่า  $K_{sp}$

$$K_{sp} \text{ ของ AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp} \text{ ของ AgI} = [Ag^+][I^-] = 8.3 \times 10^{-17}$$

$$\therefore \frac{K_{sp}(\text{AgI})}{K_{sp}(\text{AgCl})} = \frac{[Ag^+][I^-]}{[Ag^+][Cl^-]} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1.8 \times 10^{-10}} = 4.6 \times 10^{-7}$$

$$[I^-] = 4.6 \times 10^{-7} [Cl^-]$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อคลอไรด์เริ่มถูกติเตตรงพบว่าคลอไรด์มีความเข้มข้น} &= \frac{25 \times 0.100}{50} \\ &= 0.050 \text{ F} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore [I^-] &= 4.6 \times 10^{-7} \times 0.050 \\ &= 2.3 \times 10^{-8} \text{ F} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จาก } E_{Ag/AgI} &= E_{Ag/AgI}^0 - 0.0591 \log[I^-] \\ &= -0.151 - 0.0591 \log 2.3 \times 10^{-8} \\ &= 0.301 \text{ โวลต์} \\ E_{cell} &= 0.301 - 0.242 \\ &= 0.059 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

เมื่อเติมติเตตรงต่อไปอีก คลอไรด์จะถูกติเตตรงเพียงอย่างเดียว การคำนวณศักย์ไฟฟ้าเมื่อคลอไรด์ถูกติเตตรงสามารถคำนวณได้จากสมการ

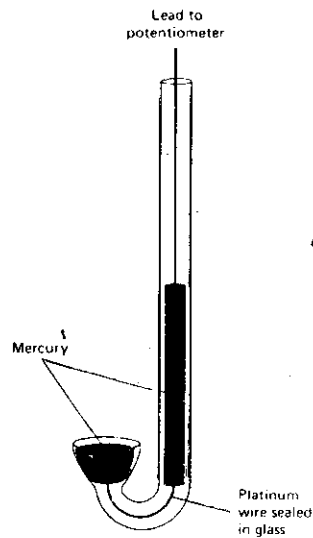
$$E_{Ag/AgCl} = E_{Ag/AgCl}^0 - 0.0591 \log[Cl^-]$$

แล้วคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้เช่นเดียวกับไอโอดีต์ คือ

$$E_{cell} = E_{Ag/AgCl} - E_{SCE}$$



ค. โฟเทนซิโอเมตริกดิเรชันปฏิบัติการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ทั้งขั้วโลหะและขั้วเมมเบรนสามารถใช้ในการดิเรตแบบนี้ได้ ขั้วโลหะที่ใช้สำหรับดิเรตแบบนี้เป็นขั้วขั้วบอกแบบที่ 3 (หน้า 45) โลหะที่ใช้คือปรอท ลักษณะของขั้วมีรูปร่างดังแสดงในรูปที่ 2.23 จุดยุติของปฏิบัติการดิเรตขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนของโลหะที่ต้องการวิเคราะห์กับดิเรนต์ที่เป็นคอมเพลกซิงเอเจนต์ด้วยการคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายทุก ๆ จุดที่ทำการดิเรตสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 2.38



รูปที่ 2.23 ขั้วโลหะปรอทที่ใช้สำหรับการทำโฟเทนซิโอเมตริกดิเรชันปฏิบัติการกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

ตัวอย่างที่ 2.19 สารละลาย  $Zn^{2+}$  เข้มข้น  $0.100\text{ F}$  จำนวน  $25.0\text{ ลบ. ซม.}$  ที่มี  $HgY^{2-}$  เข้มข้น  $2.0 \times 10^{-4}\text{ F}$  ผสมอยู่ ถูกนำมาวิเคราะห์กับสารละลาย EDTA เข้มข้น  $0.200\text{ F}$  ด้วยวิธีโฟเทนซิโอเมตริกดิเรชัน โดยใช้ขั้วโลหะปรอทเป็นขั้วขั้วบอก จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เมื่อวัดเทียบกับขั้วคาโลเมลล์อิ่มตัวซึ่งใช้เป็นขั้วแอโนด เมื่อเติมดิเรนต์ไป  $6.0$   $12.5$  และ  $15.0\text{ ลบ. ซม.}$

วิธีทำ

$$K_f \text{ ของ } \text{ZnY}^{2-} = 3.2 \times 10^{16}$$

$$E_{\text{HgY}^{2-}}^0 = 0.211 \text{ โวลต์}$$

เมื่อเติมดิเตรนต์ EDTA เท่ากับ 6.0 ลบ.ซม. (ก่อนถึงจุดสมมูล)

$$[\text{ZnY}^{2-}] = \frac{6.0 \times 0.200}{31.0} = 0.039 \text{ F}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{25.0 \times 0.100 - 6.0 \times 0.200}{31.0} = 0.042 \text{ F}$$

จากสมการที่ 2.38

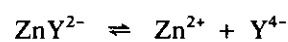
$$\begin{aligned} E_{\text{HgY}^{2-}} &= E_{\text{HgY}^{2-}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{K_f [\text{Zn}^{2+}] [\text{HgY}^{2-}]} \\ &= 0.211 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.039}{3.2 \times 10^{16} \times 0.042 \times 2.0 \times 10^{-4}} \\ &= 0.211 - \frac{0.0591}{2} \log 1.45 \times 10^{-13} \\ &= 0.211 - \frac{0.0591}{2} (-12.83) \\ &= 0.211 + 0.379 \\ &= 0.590 \text{ โวลต์} \\ E_{\text{cell}} &= E_{\text{HgY}^{2-}} - E_{\text{SCE}} \\ &= 0.590 - 0.242 \\ &= 0.348 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

ทุก ๆ จุดที่ทำการดิเตรตก่อนถึงจุดยุติ สามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้แบบเดียวกันนี้

เมื่อเติมดิเตรนต์เท่ากับ 12.5 ลบ.ซม. (ที่จุดสมมูล)

$$[\text{ZnY}^{2-}] = \frac{25.0 \times 0.100}{37.5} = 6.67 \times 10^{-2} \text{ F}$$

ปฏิกิริยาที่จุดสมมูล



ที่จุดสมมูลจะมี  $[Zn^{2+}] = [Y^{4-}]$

$$K_f = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}]^2}$$

$$[Zn^{2+}]^2 = \frac{[ZnY^{2-}]}{K_f} = \frac{6.67 \times 10^{-2}}{3.2 \times 10^{16}}$$

$$[Zn^{2+}] = 1.44 \times 10^{-9} F = [Y^{4-}]$$

จากสมการที่ 2.38

$$\begin{aligned} E_{HgY^{2-}} &= 0.211 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{6.67 \times 10^{-2}}{3.2 \times 10^{16} \times 1.44 \times 10^{-9} \times 2.0 \times 10^{-4}} \\ &= 0.211 - \frac{0.0591}{2} \log 7.2 \times 10^{-6} \\ &= 0.211 - \frac{0.0591}{2} (-5.14) \\ &= 0.211 + 0.152 \\ &= 0.363 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

หรือคำนวณจากสมการที่ 2.37

$$\begin{aligned} E_{HgY^{2-}} &= E_{HgY^{2-}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Y^{4-}]}{[HgY^{2-}]} \\ &= 0.211 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1.44 \times 10^{-9}}{2.0 \times 10^{-4}} \\ &= 0.211 - \frac{0.0591}{2} \log 7.2 \times 10^{-6} \\ &= 0.363 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore E_{cell} &= 0.363 - 0.242 \\ &= 0.121 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

เมื่อเติมดิเตรนตต์เท่ากับ 15.0 ลบ.ซม. (เกินจุดสมมูล)

$$[Y^{4-}] = \frac{15.0 \times 0.200 - 25.0 \times 0.100}{40}$$

$$= 1.25 \times 10^{-2} F$$

$$[ZnY^{2-}] = \frac{25.0 \times 0.100}{40}$$

$$\begin{aligned}
 &= 6.25 \times 10^{-2} \quad F \\
 \text{จาก } K_f &= \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]} \\
 [\text{Zn}^{2+}] &= \frac{6.25 \times 10^{-2}}{3.2 \times 10^{16} \times 1.25 \times 10^{-2}} \\
 &= 1.56 \times 10^{-16}
 \end{aligned}$$

แทนค่าลงในสมการ 2.38

$$\begin{aligned}
 E_{\text{HgY}^{2-}} &= 0.211 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{6.25 \times 10^{-2}}{3.2 \times 10^{16} \times 1.56 \times 10^{-16} \times 2.0 \times 10^{-4}} \\
 &= 0.211 - \frac{0.0591}{2} \log 62.6 \\
 &= 0.211 - \frac{0.0591}{2} \times 1.80 \\
 &= 0.158 \quad \text{โวลต์}
 \end{aligned}$$

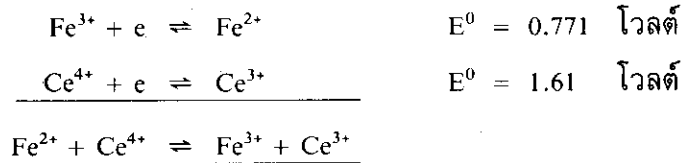
หรือคำนวณจากสมการที่ 2.37

$$\begin{aligned}
 E_{\text{HgY}^{2-}} &= 0.211 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1.25 \times 10^{-2}}{2.0 \times 10^{-4}} \\
 &= 0.158 \\
 E_{\text{cell}} &= 0.158 - 0.242 \\
 &= -0.084 \quad \text{โวลต์}
 \end{aligned}$$

ง. โพอเทนชิโอเมตริกดิเทรชันปฏิกิริยารีดอกซ์ การดิเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์ของสารที่ต้องการวิเคราะห์อยู่ในรูปของไอออน ขั้วที่ใช้ต้องเป็นขั้วเฉื่อย เช่น ขั้วแพลตินัม ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วจะแปรผันโดยตรง กับอัตราส่วนของ  $\log a_{\text{red}}/a_{\text{ox}}$  ตามสมการของเนินสต์ โดยการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายทุก ๆ ครั้งที่เติมดิเทรนต์ลงไปแล้วนำมาพลอตกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้เทียบกับปริมาตรของดิเทรนต์ จะได้ดิเทรชันเคอร์ฟที่สามารถหาจุดยุติได้เช่นกัน

ตัวอย่างที่ 2.20 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 25°C ของเซลล์ที่ประกอบด้วยขั้ว SCE และขั้ว Pt จุ่มในสารละลาย Fe<sup>2+</sup> เข้มข้น 0.0100 M จำนวน 25.00 ลบ.ซม. หลังจากเติม 5.00, 12.50, 20.00, 24.00, 25.00, 26.00, 30.00 และ 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.0100 M Ce<sup>4+</sup> โดยการใช้ขั้วอ้างอิง SCE เป็นขั้วแอโนด

วิธีทำ ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สามารถคำนวณได้จากทั้งสองครึ่งปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตาม ในช่วงก่อนถึงจุดสมมูลควรใช้ครึ่งปฏิกิริยาของ Fe<sup>2+</sup> สำหรับการคำนวณ เพราะสามารถหาปริมาณของตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์ (Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) ที่มีอยู่ในสารละลายได้ ในช่วงเกินจุดสมมูลควรใช้ครึ่งปฏิกิริยาของ Ce<sup>4+</sup> เพราะสามารถหาปริมาณของ Ce<sup>4+</sup> และ Ce<sup>3+</sup> ที่มีอยู่ในสารละลายได้จากสมการ

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} - E_{\text{SCE}} \\ &= E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} - 0.242 \\ &= 0.771 - 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} - 0.242 \\ \therefore E_{\text{cell}} &= 0.529 - 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \end{aligned}$$

ทุก ๆ จุดก่อนถึงจุดสมมูล สามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้ตามสมการข้างบน

เมื่อเติม Ce<sup>4+</sup> เท่ากับ 5.00 ลบ.ซม.

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{5.00 \times 0.0100}{(25.00 + 5.00)} = 1.67 \times 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{Fe}^{2+}] &= \frac{(25.00 \times 0.0100) - (5.00 \times 0.0100)}{(25.00 + 5.00)} = 6.67 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \therefore E_{\text{cell}} &= 0.529 - 0.0591 \log \frac{6.67 \times 10^{-3}}{1.67 \times 10^{-3}} \\
 &= 0.529 - 0.036 \\
 &= 0.493 \text{ โวลต์}
 \end{aligned}$$

เมื่อเติม  $\text{Ce}^{4+}$  เท่ากับ 12.50, 20.00, 24.00 ลบ.ซม. สามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าได้ด้วยวิธีเดียวกัน

12.50 ลบ.ซม.

$$\begin{aligned}
 [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{12.50 \times 0.0100}{(25.00 + 12.50)} = 3.33 \times 10^{-3} \text{ M} \\
 [\text{Fe}^{2+}] &= \frac{(25.00 \times 0.0100) - (12.50 \times 0.0100)}{(25.00 + 12.50)} \\
 &= 3.33 \times 10^{-3} \text{ M} \\
 E_{\text{cell}} &= 0.529 - 0.0591 \log \frac{3.33 \times 10^{-3}}{3.33 \times 10^{-3}} \\
 &= 0.529 \text{ โวลต์}
 \end{aligned}$$

20.00 ลบ.ซม.

$$\begin{aligned}
 [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{20.00 \times 0.0100}{(25.00 + 20.00)} = 4.44 \times 10^{-3} \text{ M} \\
 [\text{Fe}^{2+}] &= \frac{(25.00 \times 0.0100) - (20.00 \times 0.0100)}{(25.00 + 20.00)} \\
 &= 1.11 \times 10^{-3} \text{ M} \\
 E_{\text{cell}} &= 0.529 - 0.0591 \log \frac{1.11 \times 10^{-3}}{4.44 \times 10^{-3}} \\
 &= 0.565 \text{ โวลต์}
 \end{aligned}$$

24.00 ลบ.ซม.

$$\begin{aligned}
 [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{24.00 \times 0.0100}{(25.00 + 24.00)} = 4.90 \times 10^{-3} \text{ M} \\
 [\text{Fe}^{2+}] &= \frac{(25.00 \times 0.0100) - (24.00 \times 0.0100)}{(25.00 + 24.00)} \\
 &= 2.04 \times 10^{-4} \text{ M}
 \end{aligned}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.529 - 0.0591 \log \frac{2.04 \times 10^{-4}}{4.09 \times 10^{-3}}$$

$$= 0.611 \text{ โวลต์}$$

เมื่อเติม  $\text{Ce}^{4+}$  เท่ากับ 25.00 ลบ.ซม. คือ เติมถึงจุดสมมูลพอดี ที่จุดสมมูลของปฏิกิริยาสามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าได้ง่าย โดยใช้ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งสอง ซึ่งจะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากัน

$$E = 0.771 - 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

และ

$$E = 1.61 - 0.0591 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

ศักย์ไฟฟ้าจาก 2 สมการเท่ากัน

$$\therefore 2E = 2.38 - 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Ce}^{4+}]}$$

จากสมการเคมีที่สมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ที่จุดสมมูลจะได้

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] \text{ และ } [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$$

$$\therefore 2E = 2.38 - 0.0591 \log 1$$

$$= 2.38$$

$$E = 1.19 \text{ โวลต์}$$

$$E_{\text{cell}} = 1.19 - 0.242$$

$$= 0.948 \text{ โวลต์}$$

หลังจากจุดสมมูลควรคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าจากครึ่งปฏิกิริยาของ  $\text{Ce}^{4+}$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}} - E_{\text{SCE}}$$

$$= 1.61 - 0.0591 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} - 0.242$$

$$= 1.37 - 0.0591 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

เมื่อเติม  $\text{Ce}^{4+}$  จำนวน 26.00, 30.00 และ 50.00 ลบ.ซม. สามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้แบบเดียวกัน ดังนี้คือ

26.00 นป.ซม.

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{(26.00 - 25.00) \times 0.0100}{(25.00 + 26.00)} = 1.96 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{25.00 \times 0.0100}{25.00 + 26.00} = 4.90 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= 1.37 - 0.0591 \log \frac{4.90 \times 10^{-3}}{1.96 \times 10^{-4}} \\ &= 1.29 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

30.00 นป.ซม.

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{(30.00 - 25.00) \times 0.0100}{25.00 \times 30.00} = 9.09 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{25.00 \times 0.0100}{25.00 + 30.00} = 4.55 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= 1.37 - 0.0591 \log \frac{4.55 \times 10^{-3}}{9.09 \times 10^{-4}} \\ &= 1.33 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

50.00 นป.ซม.

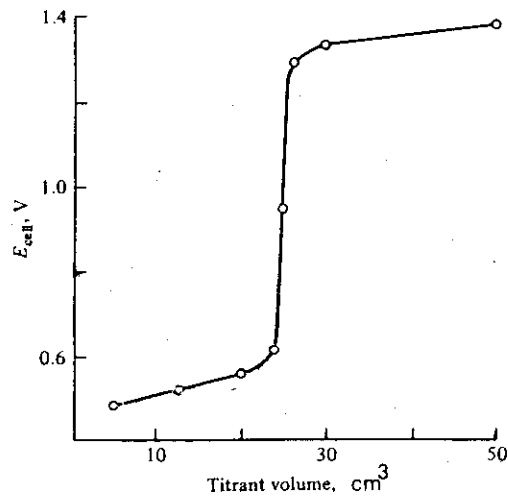
$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{(50.00 - 25.00) (0.0100)}{(25.00 + 50.00)} = 3.33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{25.00 \times 0.0100}{25.00 + 50.00} = 3.33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= 1.37 - 0.0591 \log \frac{3.33 \times 10^{-3}}{3.33 \times 10^{-3}} \\ &= 1.37 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

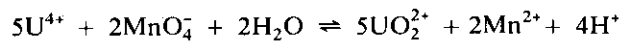


จากผลที่คำนวณได้ เมื่อนำมาพลอตกราฟจะได้กราฟดังแสดงในรูปข้างล่างนี้

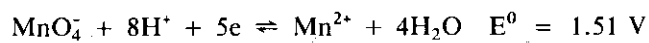
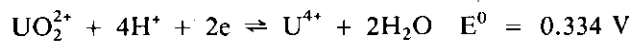


ตัวอย่างที่ 2.21 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าในการใช้ขั้วแพลตินัม-คาโลเมลล์เป็นตัว วัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่จุดสมมูลในการติเตรต 0.100 N  $U^{4+}$  ด้วย 0.100 N  $KMnO_4$  โดยสมมติว่า  $[H^+]$  มีค่าเท่ากับ 1.00 ณ จุดนี้

วิธีทำ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้น



ครึ่งปฏิกริยา คือ



ศักย์ไฟฟ้าของแต่ละครึ่งปฏิกริยา คือ

$$E_{Pt} = 0.334 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}] [H^+]^4} \quad \dots\dots (a)$$

$$E_{Pt} = 1.51 - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-] [H^+]^8} \quad \dots\dots (b)$$

สมการที่ (a)×2 และ (b)×5 แล้วนำมาบวกกัน

$$2E_{P1} + 5E_{P2} = 2 \times 0.334 + 5 \times 1.51 - 0.0591 \log \frac{[U^{4+}] [Mn^{2+}]}{[UO_2^{2+}] [MnO_4^-] [H^+]^{12}} \quad \dots\dots (c)$$

ที่จุดสมมูลของการไตเตรต

$$[UO_2^{2+}] = \frac{5}{2} [Mn^{2+}] \quad \dots\dots (d)$$

$$[U^{4+}] = \frac{5}{2} [MnO_4^-] \quad \dots\dots (e)$$

แทนค่าสมการ (d) และ (e) ลงในสมการ (c)

$$\therefore E_{P1} = \frac{0.668 + 7.75}{7} - \frac{0.059}{7} \log \frac{1}{[H^+]^{12}}$$

เนื่องจาก  $[H^+] = 1.00$

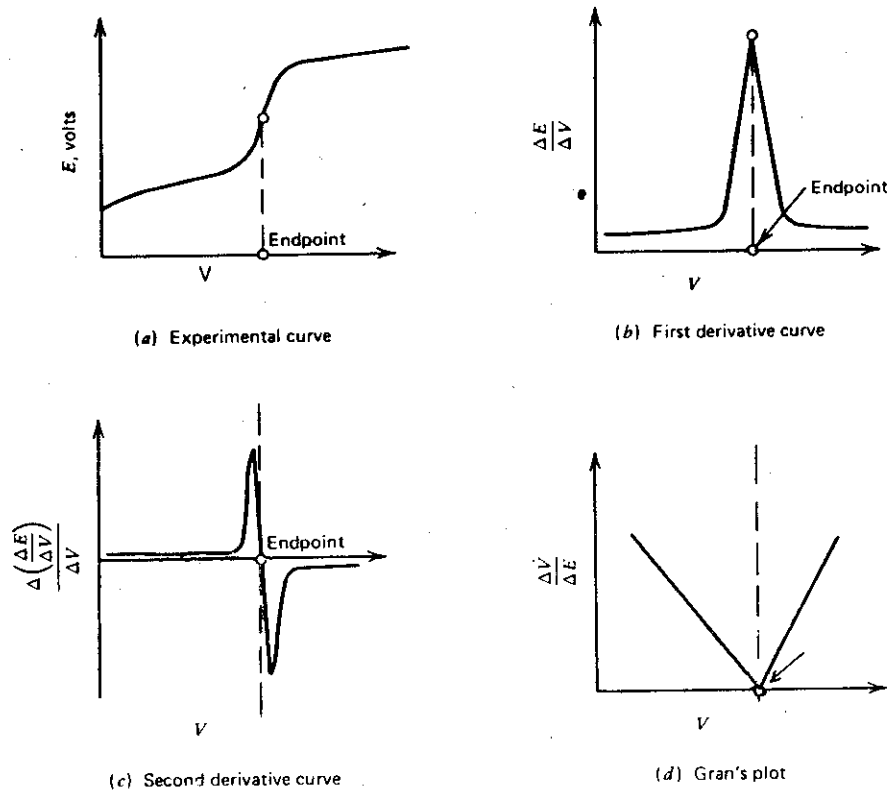
$$\therefore E_{P1} = 1.20 \text{ โวลต์}$$

$$E_{cell} = 1.20 - 0.242 = 0.96 \text{ โวลต์}$$

### วิธีหาจุดยุติของการไตเตรต (End point detection)

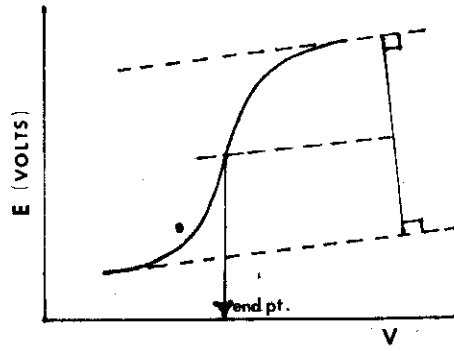
จากตัวอย่างการคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์สำหรับการไตเตรตแบบต่าง ๆ ที่กล่าวมาข้างต้น สามารถทำได้เมื่อทราบความเข้มข้นและปริมาตรของสารที่ถูกไตเตรต และสารที่เป็นไตเตรนต์ แต่ในทางปฏิบัติต้องการวิเคราะห์หาปริมาณความเข้มข้นของสารที่ถูกไตเตรตหรือสารตัวอย่าง (ความเข้มข้นคือสิ่งที่ไม่ทราบ) ซึ่งสามารถทำได้โดยใช้เครื่องมือโพเทนชิโอเมตอร์วัดค่าศักย์ไฟฟ้าเมื่อเติมไตเตรนต์ปริมาณต่าง ๆ กันลงในสารละลายตัวอย่าง จากข้อมูลที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าและปริมาณของไตเตรนต์ที่เติมสามารถหาจุดยุติของปฏิกิริยาได้หลายวิธี ดังนี้คือ

1. การหาจุดยุติจากไตเตรชันเคอร์ฟหรือกราฟที่พลอตได้โดยตรง ไตเตรชันเคอร์ฟที่สร้างโดยการพลอตกราฟให้ปริมาณของไตเตรนต์เป็นแกน x และค่าศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้เป็นแกน y จะมีลักษณะเป็นรูปตัว S ดังแสดงในรูปที่ 2.24 a ซึ่งมีวิธีการหาจุดยุติจากกราฟรูปตัว S 3 วิธี คือ



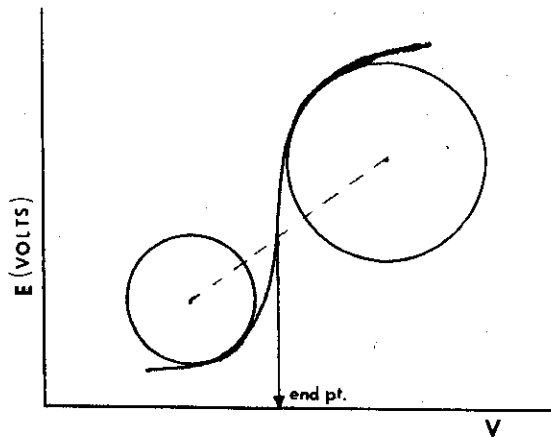
รูปที่ 2.24 จุดยุติของการทำโพเทนซีโอเมตริกดิเทรชัน

1.1 ถ้าลักษณะเคอร์ฟที่ได้สมมาตร (symmetry) สามารถหาจุดยุติได้โดยลากเส้นสัมผัสเคอร์ฟตรงส่วนที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าร้อยละที่น้อยที่สุดทั้งก่อนและหลังจุดยุติ ซึ่งเส้นตรงทั้งสองจะขนานกัน เมื่อแบ่งครึ่งเส้นคู่ขนานและลากเส้นขนานให้มาตัดกับเคอร์ฟ จุดตัดบนเคอร์ฟที่ได้ก็คือ จุดยุตินั่นเอง จากนั้นหาปริมาตรของดิเทรนต์ที่ใช้ทำปฏิกิริยาพอดีที่จุดยุติได้โดยการลากเส้นขนานกับแกน  $y$  จากจุดยุติมาตัดแกน  $x$  ปริมาตรของดิเทรนต์ที่อ่านได้บนแกน  $x$  คือ ปริมาตรของดิเทรนต์ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 แสดงวิธีหาจุดยุติของเคอร์ฟที่สมมาตร

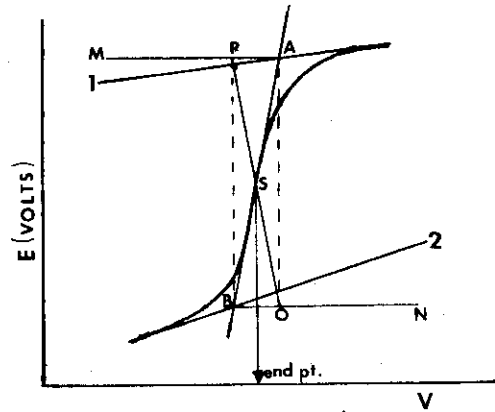
1.2 วิธี circle fitting วิธีนี้สามารถใช้ได้ทั้งเคอร์ฟที่สมมาตรและไม่สมมาตร (asymmetry) วิธีทำคือให้ใช้วงกลมที่มีส่วนโค้งของวงกลมสัมผัสกับเคอร์ฟมากที่สุดทั้งก่อนและหลังจุดยุติ ดังแสดงในรูปที่ 2.26 เมื่อลากเส้นตรงต่อระหว่างจุดศูนย์กลางของวงกลมมาตัดกับเคอร์ฟ จะได้จุดตัดบนเคอร์ฟคือจุดยุตินั่นเอง



รูปที่ 2.26 การหาจุดยุติวิธี circle fitting

1.3 วิธีสร้างสี่เหลี่ยมผืนผ้าหาจุดยุติ วิธีนี้ใช้ได้ทั้งเคอร์ฟที่สมมาตรและไม่สมมาตร ตามรูปที่ 2.27 ให้ลากเส้นสัมผัสเคอร์ฟช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่น้อยที่สุด

ทั้งก่อนและหลังจุดยุติ เส้นสัมผัสทั้งสองเส้นนี้อาจจะขนานกันหรือไม่ขนานก็ได้ (เส้นที่ 1 และ 2) จากนั้นให้ลากเส้นสัมผัสกับเคอร์ฟช่วงที่ชันมากที่สุดตัดเส้นตรงเส้นที่ 1 ที่จุด A และเส้นตรงเส้นที่ 2 ที่จุด B จากจุด A และ B ให้ลากเส้นขนานกับแกน x ได้เส้นตรง AM และ BN จากจุด A ลากเส้นตรงขนานกับแกน y ตัดเส้นตรง BN ที่จุด O และจากจุด B ลากเส้นขนานกับแกน y ตัดเส้นตรง AM ที่จุด P จะได้สี่เหลี่ยมผืนผ้า AOBP เมื่อลากเส้นทแยงมุม OP จะตัดเคอร์ฟที่จุด S ซึ่งก็คือจุดยุตินั่นเอง



รูปที่ 2.27 วิธีหาจุดยุติโดยการสร้างสี่เหลี่ยมผืนผ้า

2. การหาจุดยุติจากกราฟอนุพันธ์ครั้งแรก โดยการคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยของการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ( $\Delta E/\Delta V$ ) แล้วนำมาพลอตกราฟเทียบกับปริมาตรของดิเรกต์ที่เติมลงไป จะได้กราฟที่เรียกว่า กราฟอนุพันธ์ครั้งแรก (first derivative plot) มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.24 (b) จุดยอดของกราฟหรือจุดที่มี  $\Delta E/\Delta V$  มากที่สุด คือ จุดยุติ

3. การหาจุดยุติจากกราฟอนุพันธ์ครั้งที่ 2 การหาจุดยุติที่ถูกต้องและแน่นอนกว่าทำได้โดยสร้างกราฟอนุพันธ์ครั้งที่ 2 โดยคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงของอนุพันธ์ครั้งแรกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงปริมาตรครั้งที่สอง  $[\Delta(\frac{\Delta E}{\Delta V})/\Delta V]$  ที่จุดยุติจะมีค่า  $\Delta(\frac{\Delta E}{\Delta V})/\Delta V = 0$  เมื่อการติเตอรต์มีการเติมปริมาตรแต่ละครั้งเท่า ๆ กัน การสร้างกราฟ

อาจทำได้เพียงการใช้ค่า  $\Delta\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)$  เท่านั้น ไม่จำเป็นต้องหาร  $\Delta V$  อีกครั้งหนึ่งก็ได้ ซึ่งมีผลทำให้ลักษณะกราฟที่ได้มีสเกลการพลอตแกน y แตกต่างกัน แต่อย่างไรก็ตามจะให้กราฟลักษณะเหมือนกันและจุดยุติที่แกน x อันเดียวกัน ดังแสดงในตัวอย่างที่ 2.22 และ 2.23

นอกจากนี้สามารถใช้วิธีการพลอตการเปลี่ยนแปลงของการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้า [ $\Delta(\Delta E)$  ซึ่งให้สัญลักษณ์เป็น  $\Delta^2 E$ ] ที่หารด้วยการเปลี่ยนแปลงปริมาตรครั้งที่ 2 (ให้สัญลักษณ์เป็น  $\Delta V^2$ ) เทียบกับปริมาตรของดิแตรนด์ที่เดิม คือพลอตกราฟระหว่าง  $\Delta^2 E/\Delta V^2$  เทียบกับ  $V$  สำหรับค่า  $\Delta^2 E/\Delta V^2$  สามารถหาได้ดังนี้

$$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = \frac{\Delta E_{i+1} - \Delta E_i}{V_{\text{avg}, i+1} - V_{\text{avg}, i}} \quad \dots\dots (2.83)$$

$\Delta E_i$  คือผลต่างของค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้เมื่อเติมดิแตรนด์ลงไปครั้งที่  $i+1$  ลบด้วยครั้งที่  $i$

$V_{\text{avg}}$  คือ ปริมาตรเฉลี่ยที่อยู่ระหว่างกลางของปริมาตรที่เติมลงไปครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2

สำหรับวิธีการคำนวณแบบนี้ได้แสดงไว้ในตัวอย่างที่ 2.24

ไม่ว่าจะใช้วิธีการพลอตอนุพันธ์ครั้งที่ 2 แบบใดก็ตามจะได้กราฟที่มีลักษณะเหมือนกันแต่แตกต่างกันที่ค่าตามแกน y ลักษณะของกราฟอนุพันธ์ครั้งที่ 2 แสดงไว้ในรูปที่ 2.24 (c)

4. วิธีแกรนพลอต (Gran's Plot) นักวิทยาศาสตร์ชื่อ Gunnar Gran ได้คิดวิธีการสร้างกราฟโดยการพลอตระหว่างเศษส่วนกลับของอนุพันธ์ครั้งแรก ( $\Delta V/\Delta E$ ) เทียบกับปริมาตรของดิแตรนด์ที่เติม ลักษณะกราฟที่ได้เป็นเส้นตรง 2 เส้นตัดกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.24 (d) จุดต่ำสุดหรือจุดที่เส้นตรงสองเส้นตัดกันของเคอร์ฟคือ จุดยุติ การใช้วิธีนี้อาจพบว่าตรงช่วงใกล้จุดยุติ จุดที่ใช้พลอตกราฟอาจกระจายได้ถ้าข้อมูลที่ได้ถูกต้องไม่เพียงพอ ถ้าการทดลองเติมปริมาตรแต่ละครั้งเท่ากันตลอด ( $\Delta V$  คงที่) การสร้างกราฟโดยวิธีแกรนพลอตสามารถใช้  $\frac{1}{\Delta E}$  แทน  $\frac{\Delta V}{\Delta E}$  ได้

การพิจารณาตัวอย่างจะช่วยให้เข้าใจวิธีการหาจุดยุติแต่ละแบบได้ดียิ่งขึ้นดังจะแสดงในตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 2.22 สารละลาย  $\text{Fe}^{2+}$  จำนวน 100 ลบ.ซม. ถูกนำมาติเตรตกับ 0.100 M  $\text{Ce}^{4+}$  โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริกดิเทรชัน โดยใช้ขั้วแพลตินัม และขั้วคาโลเมลิอิมตัว ภายใต้สภาวะของการดิเทรตที่มี  $E_{\text{Fc}} = 0.770$  โวลต์,  $E_{\text{SCE}} = 0.246$  โวลต์ ข้อมูลที่ได้จากการทดลองแสดงในตารางข้างล่างนี้

V, cm <sup>3</sup> Ce <sup>4+</sup> added	E, volts	V, cm <sup>3</sup> Ce <sup>4+</sup> added	E, volts	V, cm <sup>3</sup> Ce <sup>4+</sup> added	E, volts
25.00	0.496	99.50	0.660	103.00	1.274
37.50	0.511	99.60	0.665	104.00	1.282
50.00	0.524	99.70	0.673	105.00	1.287
62.50	0.537	99.80	0.683	107.50	1.298
75.00	0.552	99.90	0.701	110.00	1.305
87.50	0.574	100.00	0.944	112.50	1.311
90.00	0.580	100.10	1.187	125.00	1.328
92.50	0.588	100.20	1.205	137.50	1.339
95.00	0.599	100.30	1.215	150.00	1.346
96.00	0.605	100.40	1.222	175.00	1.357
97.00	0.613	100.50	1.228	200.00	1.364
98.00	0.624	100.60	1.233		
99.00	0.641	100.70	1.237		
99.10	0.644	100.80	1.240		
99.20	0.648	100.90	1.243		
99.30	0.651	101.00	1.246		
99.40	0.555	102.00	1.263		

จงหาจุดยุติของการดิเทรต โดย

1. พล็อตกราฟระหว่างค่า E กับ V
2. พล็อตกราฟระหว่างค่า E กับ V โดยการขยายสเกล
3. สร้างกราฟอนุพันธ์ครั้งแรก
4. สร้างกราฟอนุพันธ์ครั้งที่สอง
5. พล็อตกราฟโดยวิธีของแกรน (Gran's Plot)

วิธีทำ สร้างตารางของค่า  $\Delta E/\Delta V$ ,  $\Delta(\frac{\Delta E}{\Delta V})/\Delta V$ ,  $\frac{\Delta V}{\Delta E}$  ได้ดังนี้

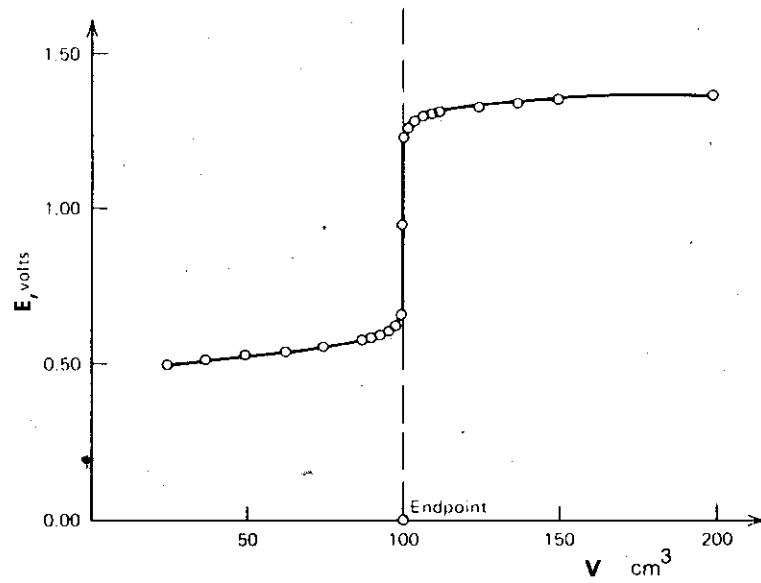
$V, \text{cm}^3$ $\text{Ce}^{4+}$	$E,$ volts	$\Delta E$	$\Delta V$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	$\frac{\Delta V}{\Delta E}$	$V_{\text{ave}}$	$\Delta(\frac{\Delta E}{\Delta V})$	$\Delta V$	$\Delta(\frac{\Delta E}{\Delta V})$	$V_{\text{ave}}$
25.00	0.496									
37.50	0.511	0.015	12.50	0.0012	833	31.25				
50.00	0.524	0.013	12.50	0.0010	962	43.75				
62.50	0.537	0.013	12.50	0.0010	962	56.25				
75.00	0.552	0.015	12.50	0.0012	833	68.75	+0.0002	12.50		62.50
87.50	0.574	0.022	12.50	0.0018	568	81.25	0.0006	12.50		75.00
90.00	0.580	0.006	2.50	0.0024	417	88.75	0.0006	7.50		85.00
92.50	0.588	0.008	2.50	0.0032	312	91.25	0.0008	2.50		90.00
95.00	0.599	0.011	2.50	0.0044	227	93.75	0.0012	2.50		92.50
96.00	0.605	0.006	1.00	0.0060	167	95.50	0.0016	1.75		96.38
97.00	0.613	0.008	1.00	0.0080	125	96.50	0.0020	1.00		96.00
98.00	0.624	0.011	1.00	0.011	90.9	97.50	0.0030	1.00	0.003	97.00
99.00	0.641	0.017	1.00	0.017	58.8	98.50	0.0060	1.00	0.006	98.00
99.10	0.644	0.003	0.10	0.030	33.3	99.05	0.0130	0.55	0.024	98.78
99.20	0.648	0.004	0.10	0.040	25.0	99.15	0.0100	0.10	0.100	99.10
99.30	0.651	0.003	0.10	0.030	33.3	99.25	-0.0100	0.10	-0.100	99.20
99.40	0.655	0.004	0.10	0.040	25.0	99.35	0.0100	0.10	0.100	99.30
99.50	0.660	0.005	0.10	0.050	20.0	99.45	0.0500	0.10	+0.500	99.40
99.60	0.665	0.005	0.10	0.050	20.0	99.55	0.0000	0.10	+0.000	99.50
99.70	0.673	0.008	0.10	0.080	12.5	99.65	0.0300	0.10	+0.30	99.60
99.80	0.683	0.010	0.10	0.100	10.0	99.75	0.0200	0.10	+0.20	99.70
99.90	0.701	0.018	0.10	0.180	5.56	99.85	0.0800	0.10	+0.80	99.80
100.00	0.944	0.243	0.10	2.43	0.412	99.95	2.25	0.10	22.5	99.90
100.10	1.18	0.243	0.10	2.43	0.412	100.05	0.00	0.10	00.0	100.00
100.20	1.205	0.018	0.10	0.180	5.56	100.15	-2.25	0.10	-22.5	100.10
100.30	1.215	0.010	0.10	0.100	10.0	100.25	-0.080	0.10	-0.80	100.20
100.40	1.222	0.007	0.10	0.070	14.2	100.35	-0.030	0.10	-0.30	100.30
100.50	1.228	0.006	0.10	0.060	16.7	100.45	-0.010	0.10	-0.10	100.40
100.60	1.233	0.005	0.10	0.050	20.0	100.55	-0.010	0.10	-0.10	100.50
100.70	1.237	0.004	0.10	0.040	25.0	100.65	-0.010	0.10	-0.10	100.60
100.80	1.240	0.003	0.10	0.030	33.3	100.75	-0.010	0.10	-0.10	100.70
100.90	1.243	0.003	0.10	0.030	33.3	100.85	0.00	0.10	0.00	100.80
101.00	1.246	0.003	0.10	0.030	33.3	100.95	0.00	0.10	0.00	100.90
102.00	1.263	0.017	1.00	0.017	58.8	101.50	-0.013	0.55	-0.024	101.22
103.00	1.274	0.011	1.00	0.011	90.9	102.50	-0.006	1.00	-0.006	102.00
104.00	1.282	0.008	1.00	0.008	125	103.50	-0.003	1.00	-0.003	103.00
105.00	1.287	0.005	1.00	0.005	200	104.50	-0.003	1.00	-0.003	104.00
107.50	1.298	0.011	2.50	0.004	227	106.25	-0.001	1.75	-0.001	105.38
110.00	1.305	0.007	2.50	0.003	357	108.75	-0.001	2.50	-0.001	107.50
112.50	1.311	0.006	2.50	0.0024	417	111.25	-0.0006	2.50	-0.0006	110.00
125.00	1.328	0.017	12.50	0.0014	735	118.75	-0.001	7.50	-0.001	115.00
137.50	1.339	0.011	12.50	0.001	1136	131.25	-0.0004	12.50	-0.0004	125.00
150.00	1.346	0.007	12.50	*	1785	143.75	*	12.50	*	137.50
175.00	1.357	0.011	25.00	*	2273	162.50	*	18.75	*	153.12
200.00	1.364	0.007	25.00	*	3571	187.50	*	25.00	*	175.00

\* Finite, but not distinguishable from zero on the graph.

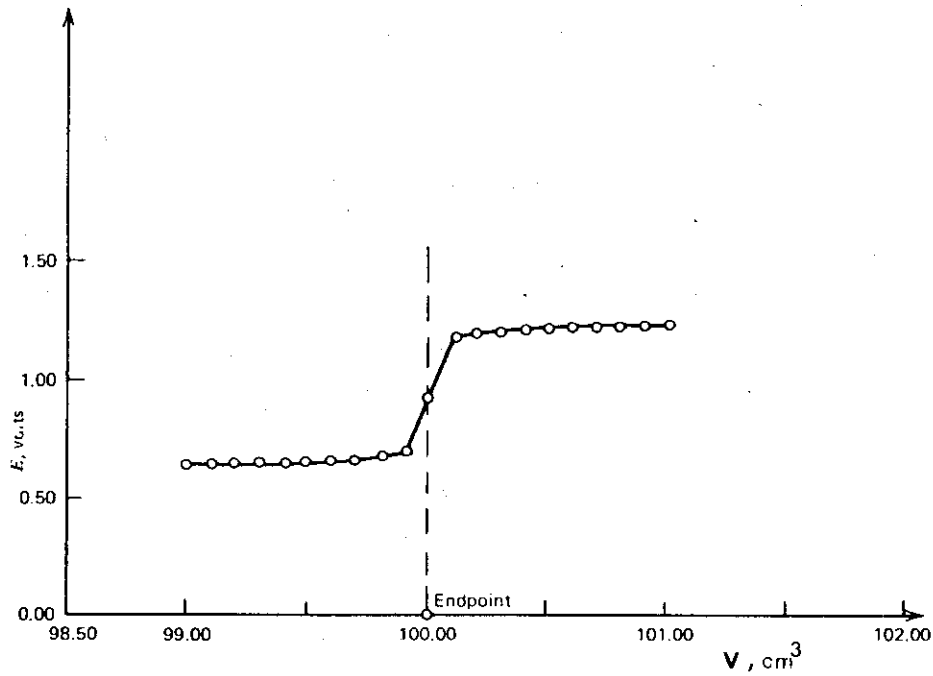


จากข้อมูลที่ได้ในตาราง เมื่อนำมาสร้างกราฟจะได้กราฟดังมีลักษณะดังต่อไปนี้

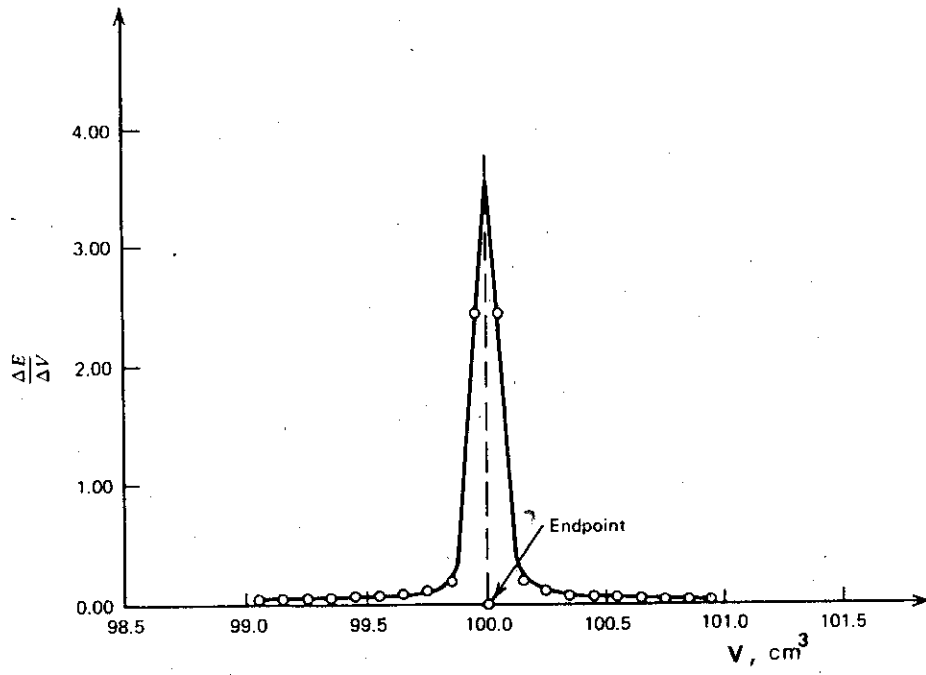
1. พล็อตกราฟระหว่างค่า E กับ V



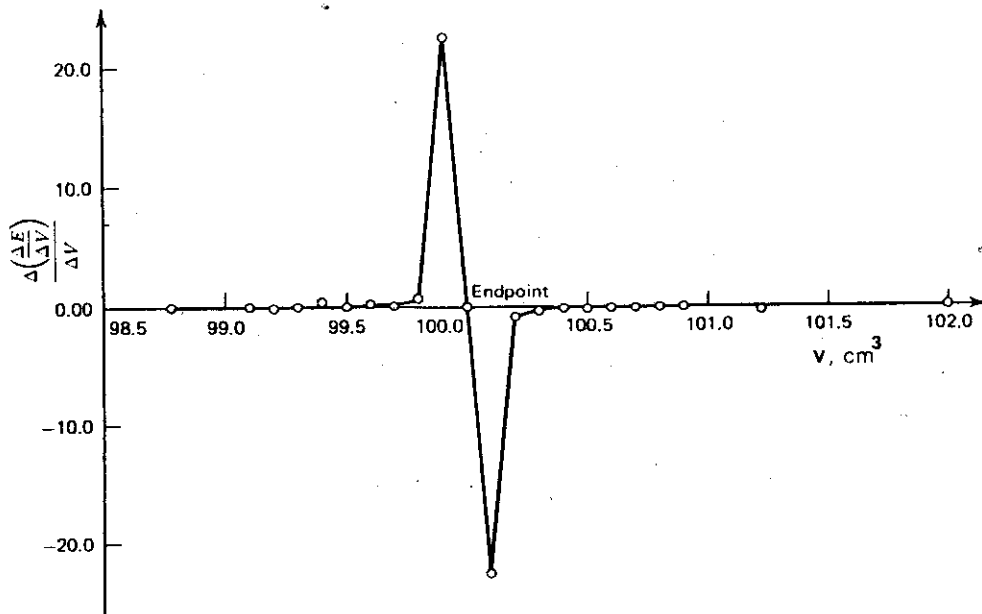
2. พล็อตกราฟระหว่างค่า E กับ V โดยขยายสเกลตรงช่วงใกล้จุดยุติ



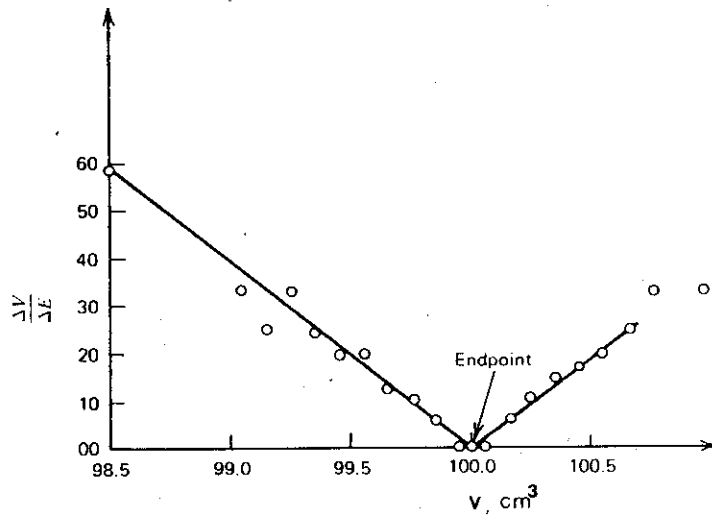
3. กราฟอนุพันธ์ครั้งแรก



4. กราฟอนุพันธ์ครั้งที่สอง



### 5. พล็อตกราฟโดยวิธีของแกรน



การสร้างกราฟเพื่อหาจุดยุติปริมาตรของติเตรนต์ที่นำมาใช้เป็นแกน x ต้องพิจารณาให้ถูกต้อง สำหรับเคอร์ฟของการติเตรตโดยตรง (E vs V) ปริมาตรของติเตรนต์ที่แกน x ให้ใช้ปริมาตรที่ตรงกับค่า E ที่อ่านได้เมื่อเติมปริมาตรนั้น ๆ ลงไป ตามตารางแสดงในคอลัมน์ที่ 1 เมื่อต้องการกราฟอนุพันธ์ครั้งแรกหรือแกรนพลอตปริมาตรที่ใช้เป็นแกน x ในการพลอตกราฟ คือปริมาตรที่อยู่ระหว่างกลางของปริมาตรที่ใช้ติเตรต ( $V_{avg}$ ) ดังแสดงในคอลัมน์ที่ 7 เมื่อต้องการกราฟอนุพันธ์ครั้งที่ 2 ปริมาตรที่ใช้เป็นแกน x ในการพลอตกราฟ คือปริมาตรที่อยู่ระหว่างกลางครั้งที่ 2 ตามที่แสดงในคอลัมน์ที่ 11

ตัวอย่างที่ 2.23 ในการทำโพเทนชิโอเมตริกดิเทรชันสารละลายที่ประกอบด้วยคลอไรด์ 2.433 มิลลิกรัม สมมูลกับ 0.1000 N  $\text{AgNO}_3$  ได้ข้อมูลของการดิเทรต ดังแสดงในตารางข้างล่าง จงหาจุดยุติจากกราฟของการดิเทรตโดยตรง กราฟอนุพันธ์ครั้งแรกและกราฟอนุพันธ์ครั้งที่สอง

ปริมาณ $\text{AgNO}_3$ (ลบ.ชม.)	E vs. SCE (โวลต์)	$\Delta E$	$\Delta V$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	$\Delta\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)$	$\Delta\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)/\Delta V$
5.00	0.062					
15.00	0.085	0.023	10	0.002		
20.00	0.107	0.022	5	0.004		
22.00	0.123	0.016	2	0.008		
23.00	0.138	0.015	1	0.015		
23.50	0.146	0.008	0.5	0.016		
23.80	0.161	0.015	0.3	0.050		
24.00	0.174	0.013	0.2	0.065		
24.10	0.183	0.009	0.1	0.09		
24.20	0.194	0.011	0.1	0.11	0.02	0.2
24.30	0.233	0.039	0.1	0.39	0.28	2.8
24.40	0.316	0.083	0.1	0.83	0.44	4.4
24.50	0.340	0.024	0.1	0.24	-0.59	-5.9
24.60	0.351	0.011	0.1	0.11	-0.13	-1.3
24.70	0.358	0.007	0.1	0.07	-0.04	-0.4
25.00	0.373	0.015	0.3	0.05		
25.50	0.385	0.012	0.5	0.024		
26.00	0.396	0.011	0.5	0.022		
28.00	0.426	0.030	2.0	0.015		

สำหรับการสร้างกราฟอนุพันธ์ครั้งที่สองนั้นเพื่อความสะดวกสามารถนำเฉพาะช่วงที่เต็มติแตรนต์ปริมาณเท่า ๆ กันที่ใกล้จุดยุติมาพลอตกราฟเท่านั้นก็เพียงพอ การพลอตกราฟทำได้ทั้งการพลอตระหว่าง  $\Delta(\frac{\Delta E}{\Delta V})$  กับ  $V$  หรือ  $\Delta(\frac{\Delta E}{\Delta V})/\Delta V$  กับ  $V$ . กราฟทั้งสองจะให้จุดยุติจุดเดียวกันเพียงแต่สเกลของแกน  $y$  ต่างกัน ในตัวอย่างนี้เป็นการแสดงการพลอตโดยใช้ข้อมูลของ  $\Delta(\frac{\Delta E}{\Delta V})$

เมื่อต้องการสร้างกราฟอนุพันธ์ครั้งแรกและครั้งที่สองการใช้ปริมาณของติแตรนต์ในแกน  $x$  ต้องเลือกใช้ปริมาตรของอนุพันธ์ครั้งแรกและครั้งที่สองให้ถูกต้อง ซึ่งแสดงรวบรวมเป็นตารางข้อมูลข้างล่างนี้

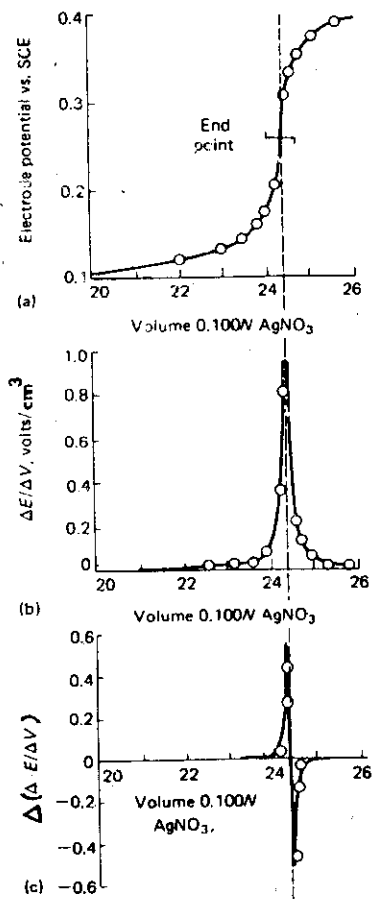
**ข้อมูลของการสร้างกราฟอนุพันธ์ครั้งแรก**

แกน $x$ (ปริมาตรติแตรนต์) ลบ.ซม.	แกน $y$ ( $\Delta E/\Delta V$ )
22.5	0.015
23.25	0.016
23.65	0.050
23.90	0.065
24.05	0.090
24.15	0.11
24.25	0.39
24.35	0.83
24.45	0.24
24.55	0.11
24.65	0.07
24.85	0.05
25.25	0.024
25.75	0.022

ข้อมูลของการสร้างกราฟอนุพันธ์ครั้งที่สอง

แกน x (ปริมาตรดิเตรนต์) ลบ.ซม.	แกน y $\Delta\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)$
24.10	0.02
24.20	0.28
24.30	0.44
24.40	-0.59
24.50	-0.13
24.60	-0.04

เมื่อนำข้อมูลมาสร้างกราฟจะได้กราฟลักษณะดังแสดงในรูปข้างล่างนี้



ตัวอย่างที่ 2.24 ข้อมูลในตารางต่อไปนี้ได้จากการทำโพเทนชิโอเมตริกดิเทรชัน จงสร้างกราฟจากข้อมูล

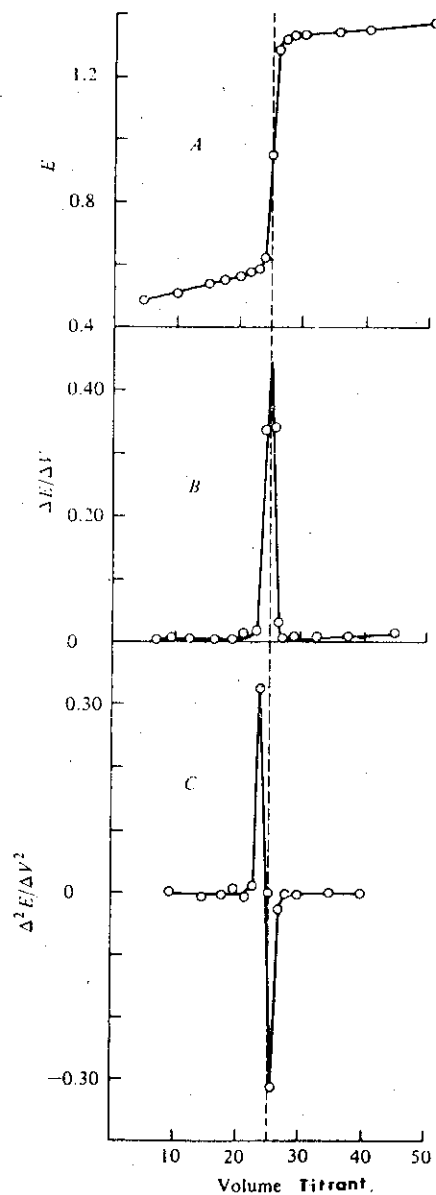
- A) กราฟของการดิเทรตโดยตรง
- B) กราฟของอนุพันธ์ครั้งแรก
- C) กราฟของอนุพันธ์ครั้งที่สอง

ข้อมูล					คำตอบ				
ปริมาตร (cm <sup>3</sup> )	E <sub>cell</sub> , Volts	ΔE	ΔV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	V <sub>avg</sub> ①	Δ <sup>2</sup> E	ΔV <sup>2</sup>	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$	V <sub>avg</sub> ②
5.00	0.489								
10.00	0.508	0.019	5.00	0.004	7.50				
15.00	0.540	0.032	5.00	0.006	12.50	0.013	5.00	0.003	10.00
18.00	0.550	0.015	3.00	0.005	16.50	-0.017	4.00	-0.004	14.50
20.00	0.562	0.007	2.00	0.004	19.00	-0.008	2.50	-0.003	17.75
22.00	0.580	0.018	2.00	0.009	21.00	0.011	2.00	0.006	20.00
23.00	0.594	0.014	1.00	0.014	22.50	-0.004	1.50	-0.003	21.75
24.00	0.610	0.016	1.00	0.016	23.50	0.002	1.00	0.002	23.00
25.00	0.950	0.340	1.00	0.340	24.50	0.324	1.00	0.324	24.00
26.00	1.290	0.340	1.00	0.340	25.50	0.00	1.00	0.00	25.00
27.00	1.321	0.031	1.00	0.031	26.50	-0.309	1.00	-0.309	26.00
28.00	1.326	0.005	1.00	0.005	27.50	-0.026	1.00	-0.026	27.00
30.00	1.333	0.007	2.00	0.004	29.00	-0.002	1.50	0.001	28.25
35.00	1.340	0.007	5.00	0.001	32.50	0.00	3.50	0.00	30.75
40.00	1.350	0.010	5.00	0.002	37.50	0.003	5.00	0.001	35.00
50.00	1.370	0.020	10.00	0.002	45.00	0.010	7.50	0.001	41.25

V<sub>avg</sub> ① คือปริมาตรที่ใช้สร้างกราฟอนุพันธ์ครั้งแรก

V<sub>avg</sub> ② คือปริมาตรที่ใช้สร้างกราฟอนุพันธ์ครั้งที่ 2

จากข้อมูลของคำตอบในตารางข้างบนเมื่อนำมาสร้างกราฟจะได้กราฟดังแสดง  
ในรูปข้างล่างนี้





นอกจากวิธีสร้างกราฟเพื่อหาจุดยุติของการไตเตรตตามตัวอย่างที่กล่าวมาแล้ว เราอาจใช้วิธีการคำนวณอย่างคร่าว ๆ เพื่อหาจุดยุติจากข้อมูลได้โดยไม่ต้องสร้างกราฟ จากข้อมูลคอลัมน์ที่ 5 ของตัวอย่างที่ 2.23 พบว่าช่วงที่จะให้ค่า  $\Delta E/\Delta V$  มีค่ามากที่สุดคือ ช่วงที่มีปริมาตรระหว่าง 24.30-24.40 ( $\Delta E/\Delta V$  มากที่สุดคือ 0.83) ดังนั้น จึงอาจคิดอย่างคร่าว ๆ ได้ว่าปริมาตรระหว่างกลางปริมาตรทั้งสองจะเป็นปริมาตรที่ให้  $\Delta E/\Delta V$  มากที่สุด ฉะนั้นจุดยุติคือจุดที่มีปริมาตรของติเตรนต์เท่ากับ 24.35 ลบ.ซม. ถ้าพิจารณาจากอนุพันธ์ ครั้งที่ 2 คอลัมน์ที่ 6 ปริมาตรที่จะทำให้  $\Delta(\Delta E/\Delta V)$  มีค่าเป็น 0 จะอยู่ในช่วง 24.30-24.40 [ระหว่าง  $\Delta(\Delta E/\Delta V) = 0.44$  และ  $-0.59$ ] ซึ่งสามารถคำนวณหาจุดยุติที่ถูกต้องได้ดังนี้

ที่ปริมาตร 24.30 ลบ.ซม. มีค่า  $\Delta(\Delta E/\Delta V) = +0.44$

ที่ปริมาตร 24.40 ลบ.ซม. มีค่า  $\Delta(\Delta E/\Delta V) = -0.59$

แสดงว่าปริมาตรของติเตรนต์ 0.1 ลบ.ซม. ทำให้  $\Delta(\Delta E/\Delta V)$  เปลี่ยนไปเท่ากับ  $+0.44 - (-0.59)$  ต้องคำนวณหาว่าเมื่อ  $\Delta(\Delta E/\Delta V)$  เปลี่ยนจาก  $+0.44$  มาเป็น 0 นั้นจะต้องใช้ปริมาตรของติเตรนต์เท่าไร

การเปลี่ยนแปลง  $\Delta(\Delta E/\Delta V)$  เท่ากับ  $0.44 + 0.59$  ใช้ปริมาตร = 0.1 ลบ.ซม.

ถ้าเปลี่ยนแปลง  $\Delta(\Delta E/\Delta V)$  เท่ากับ 0.44 จะใช้ปริมาตร =  $0.1 \times \left( \frac{0.44}{0.44 + 0.59} \right)$

นั่นคือ ปริมาตรของติเตรนต์ที่จุดยุติ =  $24.30 + 0.1 \times \left( \frac{0.44}{0.44 + 0.59} \right)$

= 24.34 ลบ.ซม.

อาจคำนวณได้อีกแบบหนึ่ง คือ หาปริมาตรของติเตรนต์ที่ทำให้  $\Delta(\Delta E/\Delta V)$  เปลี่ยนจาก  $-0.59$  มาเป็น 0 โดยหลักการคำนวณแบบเดียวกันจะได้

ปริมาตรของติเตรนต์ที่จุดยุติ =  $24.40 - 0.1 \times \left( \frac{0.59}{0.44 + 0.59} \right)$

= 24.34 ลบ.ซม.

การไตเตรตที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยากรด-เบสนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายสามารถวัดออกมาเป็นค่า pH ได้โดยใช้เครื่อง pH meter ดังนั้น การสร้างกราฟแบบต่าง ๆ จึงสามารถใช้ค่า pH หรือ  $\Delta pH$  แทนค่า E หรือ  $\Delta E$  ได้ ลักษณะกราฟที่ได้เหมือนกันทุกประการ

การ titration ที่จะให้ผลถูกต้องและแน่นอนควรทำการ titration อย่างละเอียดที่บริเวณใกล้จุดยุติ คือเติม titrant ครั้งละ 1-2 หยดแล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้า การสร้างกราฟเพื่อหาจุดยุติแบบต่าง ๆ ให้เลือกเฉพาะข้อมูลที่ใกล้ ๆ จุดยุติมาพลอตเท่านั้น ดังแสดงในตัวอย่างข้างล่างนี้

ตัวอย่างที่ 2.25 ข้อมูลที่ได้จากการ titration สารละลาย 100 ลบ.ซม. ของกรด HA เข้มข้น  $x$  M ด้วย 0.1004 M NaOH โดยใช้ pH meter วัดค่าการเปลี่ยนแปลง pH ของสารละลาย มีค่าดังต่อไปนี้

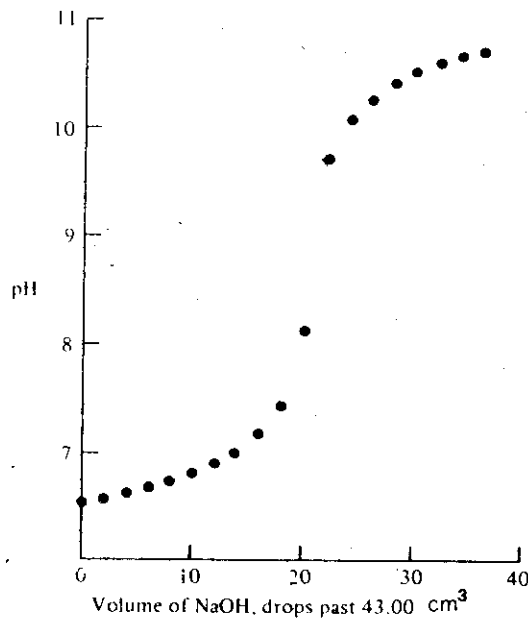
Volume NaOH, cm <sup>3</sup>	Drops added	Observed pH	$\Delta$ pH, per 2 drops	$\frac{1}{\Delta$ pH}
43.00	—	6.523		
	+2	6.569	0.046	21.7
	4	6.620	0.051	19.6
	6	6.677	0.057	17.5
	8	6.742	0.065	15.4
	10	6.819	0.077	13.0
	12	6.912	0.093	10.75
	14	7.030	0.118	8.47
	16	7.191	0.161	6.21
	18	7.448	0.257	3.89
	20	8.131	0.683	1.46
	22	9.728	1.597	0.63
	24	10.089	0.361	2.77
	26	10.284	0.195	5.13
	28	10.418	0.134	7.46
	30	10.520	0.102	9.80
	32	10.602	0.082	12.20
	34	10.671	0.069	14.49
44.74	36	10.731	0.060	16.67

จงหาความเข้มข้นของกรด HA โดยวิธีการหาจุดยุติจากกราฟ

**วิธีทำ** การไตเตรตให้หน่วยปริมาตรเป็นหยด ๆ ตรงช่วงใกล้ ๆ ถึงจุดยุติโดยเริ่มจาก ปริมาตร 43.00 ลบ.ซม. และสิ้นสุดเมื่อมีปริมาตรเท่ากับ 44.74 ลบ.ซม. พบว่าหน่วยจำนวน หยดของการไตเตรตได้เท่ากับ 36 หยด แสดงว่าสารละลาย 1 หยด มีปริมาตรเท่ากับ  $\frac{44.74 - 43.00}{36} = 0.0483$  ลบ.ซม./หยด

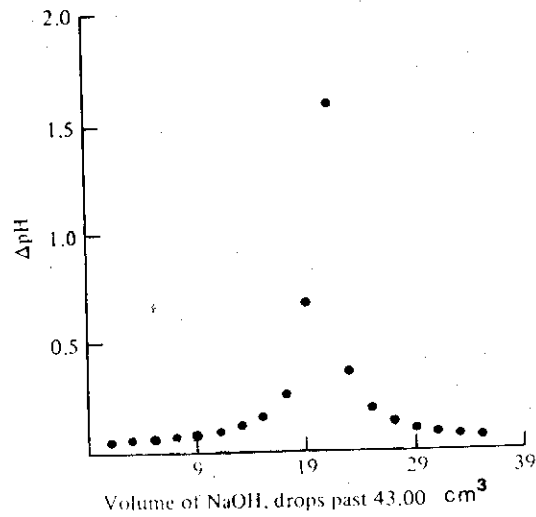
นำข้อมูลจากตารางมาสร้างกราฟแบบต่าง ๆ ได้ดังนี้

1) พล็อตกราฟระหว่างค่า pH กับปริมาตรของติเตรนต์ NaOH เป็นจำนวน หยดต่อจากปริมาตร 43.00 ลบ.ซม.



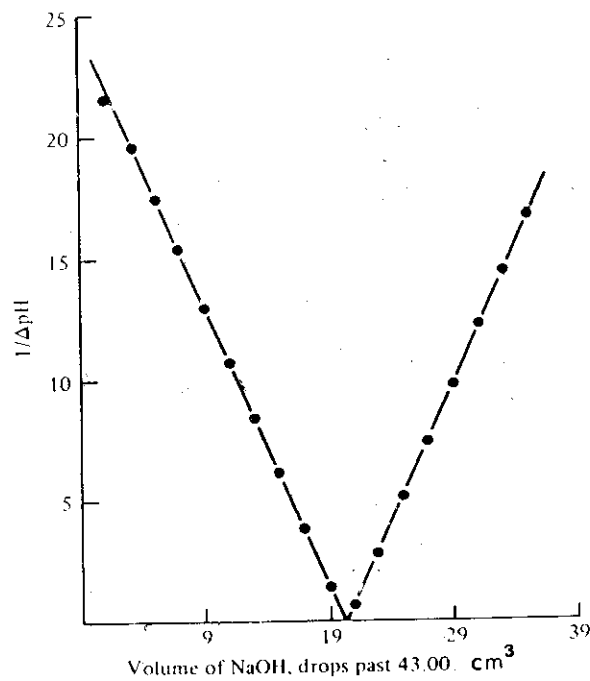
จากกราฟที่ได้จุดยุติจะไม่ชัดเจน อ่านค่าได้ในช่วง 20-22 หยดของปริมาตร NaOH ที่เติมต่อจาก 43.00 ลบ.ซม.

2) พล็อตกราฟระหว่างค่า  $\Delta\text{pH}/\Delta V$  ( $\Delta V = 2$  หยด) เทียบกับปริมาตรของ ติเตรนต์เป็นจำนวนหยด (กราฟอนุพันธ์ครั้งแรก)



การหาจุดยุติจะทำได้ง่ายและแน่นอนกว่าการพลอตกราฟแบบที่ 1 แต่อย่างไรก็ตามการหาดำแหน่งสูงสุดของพีค (peak) ก็ยังหาได้ไม่แน่นอน เพราะสามารถแสดงค่าได้ในช่วง 19-20 หยดของติเตรนต์ที่เติม

3) ทำการพลอตแบบแกรนพลอต จะได้จุดยุติที่แน่นอนและถูกต้องกว่า 2 วิธีแรก การสร้างกราฟทำได้โดยพลอตกราฟระหว่างค่า  $\frac{1}{\Delta pH}$  กับปริมาตรของติเตรนต์เป็นจำนวนหยด



จุดต่ำสุดของกราฟ คือจุดยุติซึ่งหาได้ง่ายและแน่นอน จากกราฟที่จุดยุติจะมี ปริมาตรที่ 20.3 หยด เมื่อนับต่อจากการเติมติเตรนต์ไปแล้ว 43.00 ลบ.ซม. เมื่อทราบว่ 1 หยด มีปริมาตรเท่ากับ 0.0483 ลบ.ซม. นั่นคือ

$$\begin{aligned} \text{ปริมาตรที่ใช้ติเตรตถึงจุดยุติ} &= 43.00 + (20.3)(0.0483) \\ &= 43.98 \text{ ลบ.ซม.} \end{aligned}$$

หมายเหตุ ปริมาตร 20.3 หยด ที่อ่านได้นั้นอ่านจากการขยายสเกลของการติเตรต เมื่อทราบปริมาตรของติเตรนต์ที่ใช้สามารถคำนวณหาความเข้มข้นของกรด HA ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \therefore \text{กรด HA เข้มข้น} &= \frac{43.98 \times 0.1004}{100} \\ &= 4.4 \times 10^{-2} \text{ M.} \end{aligned}$$

การวิเคราะห์โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริกติเตรชันจะให้ผลผิดพลาดน้อยกว่าวิธี การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าโดยตรง 20-30 เท่า โดยที่ความผิดพลาดนั้นเกิดจากการหาจุดยุติของ การติเตรต ในการวิเคราะห์ถ้าต้องการให้ได้ผลการวิเคราะห์ถูกต้อง ควรปฏิบัติดังนี้

- ก. ก่อนทำการวัดศักย์ไฟฟ้าด้วยเครื่องมือโพเทนชิโอมิเตอร์ต้องทำการ standardize เครื่องมือทุกครั้ง

- ข. ในช่วงแรก ๆ ของการติเตรตที่ไกลจากจุดยุติสามารถเติมติเตรนต์ได้ครั้ง ละมาก ๆ ไม่จำเป็นต้องเติมทีละน้อย ๆ เพราะในช่วงนี้การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าจะเป็น ไปอย่างช้า ๆ ดังนั้น การสร้างกราฟของการติเตรตจึงไม่จำเป็นต้องใช้ข้อมูลที่ได้จาก การติเตรตช่วงนี้มาพิจารณาสร้างกราฟด้วย

- ค. ในช่วงใกล้ ๆ ถึงจุดยุติจะมีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าอย่างรวดเร็ว ดังนั้น ในช่วงนี้ควรเติมติเตรนต์ครั้งละน้อย ๆ ประมาณ 0.1 หรือ 0.05 ลบ.ซม. ถ้าทำการติเตรต ในช่วงนี้อย่างละเอียดก็ยิ่งทำให้ได้ผลถูกต้องมากยิ่งขึ้น เมื่อนำค่าศักย์ไฟฟ้าและปริมาตร ของติเตรนต์ที่เติมลงไปมาสร้างเคอร์ฟจะทำให้สามารถหาจุดยุติได้อย่างถูกต้อง

## แบบฝึกหัดบทที่ 2

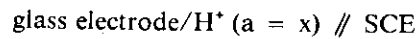
1. ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ข้างล่างนี้มีค่าเท่ากับ 0.200 โวลต์ ที่ 25° C จงคำนวณหาความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออน  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (sat'd),  $\text{KCl}$  (sat'd) //  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{AgCl}$  (sat'd)/Ag
2. ขั้วกลาสเมมเบรนที่ไวต่อโซเดียม ถูกจุ่มในสารละลายที่มี  $\text{Na}^+$  เข้มข้น  $1.00 \times 10^{-4}$  M เมื่อวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ปรากฏว่าได้ค่าเท่ากับ 0.587 โวลต์ เมื่อใช้ขั้วชนิดเดียวกันจุ่มในสารละลายตัวอย่าง  $\text{Na}^+$  ปรากฏว่าวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้เท่ากับ 0.625 โวลต์ จงคำนวณหาแอกติวิตีของโซเดียมไอออนในสารตัวอย่าง
3. a) จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยา
 
$$\text{AgSCN}_{(s)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)} + \text{SCN}^-$$

$$K_{sp} \text{ ของ } \text{AgSCN} \text{ มีค่าเท่ากับ } 1.1 \times 10^{-12}$$
  - b) จงเขียนสัญลักษณ์ของเซลล์ที่ใช้สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ  $\text{SCN}^-$  โดยให้ขั้วชี้บอกขั้วเงินเป็นแคโทด และขั้วคาโบลือมีตัวเป็นแอโนด
  - c) จงหาสมการที่ใช้เป็นสูตรสำหรับหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ในข้อ b) ในรูปของ  $p\text{SCN}$  (สมมติว่าศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลายมีค่า = 0)
  - d) จงคำนวณหา  $p\text{SCN}$  ของสารละลายที่อิ่มตัวด้วย  $\text{AgSCN}$  ในเซลล์ตามข้อ b) เมื่อศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีค่าเท่ากับ 0.308 โวลต์
4. จงเขียนสัญลักษณ์แทนเซลล์ไฟฟ้าเคมีและสมการสำหรับวิเคราะห์สารต่อไปนี้ โดยสมมติให้ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลายน้อยมากจนตัดทิ้งได้ และความเข้มข้นของไอออนบางตัวที่จำเป็นในเซลล์มีค่าเท่ากับ  $1.00 \times 10^{-4}$  M และขั้วชี้บอกถูกใช้เป็นแอโนด
  - a) เซลล์ที่มี Pb เป็นขั้วชี้บอกสำหรับวิเคราะห์หา  $p\text{SO}_4$
  - b) เซลล์ที่มี Ag เป็นขั้วชี้บอกสำหรับวิเคราะห์หา  $p\text{CO}_3$
  - c) เซลล์ที่มี Pt เป็นขั้วชี้บอกสำหรับวิเคราะห์หา  $p\text{Tl}$
5. จากโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 4. ขั้วชี้บอกถูกใช้เป็นแคโทด
  - a) เซลล์ที่มี Hg เป็นขั้วชี้บอก สำหรับวิเคราะห์หา  $p\text{Br}$  ( $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  มีค่าการละลายต่ำมาก)
  - b) เซลล์ที่มี Ag เป็นขั้วชี้บอกสำหรับวิเคราะห์หา  $p\text{C}_2\text{O}_4$
  - c) เซลล์ที่มี Pt เป็นขั้วชี้บอกสำหรับวิเคราะห์หา  $p\text{Sn}_{(II)}$

6. กำหนดให้  $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}^\circ$   $E^\circ_{\text{Ag}} = 0.799$  โวลต์  
 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag}^\circ + \text{CrO}_4^{2-}$   $E^\circ_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 0.446$  โวลต์

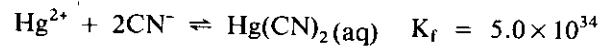
จงคำนวณหาค่า  $K_{sp}$  ของ  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  สมมติว่าไม่มีสารประกอบเชิงซ้อนของโครเมตเกิดขึ้นเลย

7. เซลล์ไฟฟ้าเคมีข้างล่างนี้ใช้วิเคราะห์หาปริมาณ  $\text{pCrO}_4^{2-}$   
 $\text{SCE} // \text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{sat'd}), \text{CrO}_4^{2-} (\text{xM}) / \text{Ag}$   
 จงคำนวณหา  $\text{pCrO}_4^{2-}$  เมื่อวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้เท่ากับ 0.356 โวลต์
8. เซลล์ไฟฟ้าเคมีข้างล่างนี้มีศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.209 โวลต์ เมื่อส่วนประกอบของสารละลายทางซ้ายมือถูกบัฟเฟอร์ให้มี  $\text{pH} = 4.00$

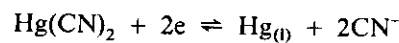


เมื่อศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีค่าดังต่อไปนี้ สารละลายต้องถูกบัฟเฟอร์ให้มี  $\text{pH}$  เท่ากับเท่าใด

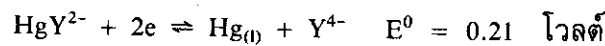
- a) 0.312 โวลต์    d) -0.017 โวลต์  
 b) 0.088 โวลต์    e) -0.235 โวลต์  
 c) 0.059 โวลต์
9. ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของปรอทกับไซยาไนด์ไอออน คือ



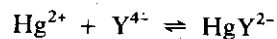
จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยา



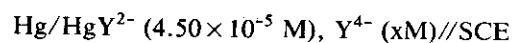
10. ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างปรอทกับ EDTA มีค่าดังนี้



จงคำนวณหาค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของปฏิกิริยา



11. จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (ไม่คิดค่าศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย)



เมื่อ  $Y^{4-}$  คือ ไอออนของ EDTA และความเข้มข้นของ  $Y^{4-}$  มีค่าดังนี้

a)  $3.33 \times 10^{-1} \text{ M}$

b)  $3.33 \times 10^{-3} \text{ M}$

c)  $3.33 \times 10^{-5} \text{ M}$

กำหนดให้  $\text{HgY}^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_{(l)} + Y^{4-} \quad E^0 = 0.210 \text{ โวลต์}$

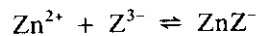
12. เซลล์ข้างล่างนี้มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.475 โวลต์

Membrane electrode for  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  ( $a = 1.15 \times 10^{-2} \text{ M}$ )//SCE

เมื่อใช้สารละลายตัวอย่าง  $\text{Mg}^{2+}$  แทนสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้น พบว่า ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีค่าเท่ากับ 0.439 โวลต์ จงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $\text{Mg}^{2+}$  ในสารตัวอย่าง

(สมมติให้ตัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลายทิ้งได้)

13. ไอออนของสังกะสีสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรกับลิแกนด์  $Z^{3-}$  ในอัตราส่วน 1 : 1

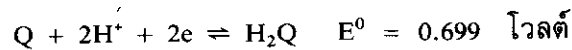


เมื่อต้องการหาค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนตามปฏิกิริยานี้ ทำโดยสร้างเซลล์ไฟฟ้าเคมีดังนี้

$\text{Zn}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ( $1.00 \times 10^{-4} \text{ F}$ ),  $\text{Na}_3\text{Z}$  ( $0.500 \text{ F}$ )//SCE

พบว่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีค่าเท่ากับ 1.597 โวลต์ สมมติว่าศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลายมีค่าเท่ากับ 0

14. ควินไฮโดรอน คือ สารผสมที่มีจำนวนโมลเท่ากันของควิโนน (Q) และไฮโดรควิโนน ( $\text{H}_2\text{Q}$ ) ซึ่งสารทั้งสองสามารถเกิดปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ที่ขั้วแพลตินัม ดังนี้



pH ของสารละลายสามารถวัดค่าได้เมื่อใช้สารละลายของควินไฮโดรอนที่อิ่มตัว และประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีดังนี้

$\text{Pt}/\text{quinhydrone}$  (sat'd),  $\text{H}^+$  (x M)//SCE

เซลล์นี้พบว่ามีความศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.235 โวลต์ จงคำนวณหาค่า pH ของสารละลาย สมมติว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลายมีค่าเท่ากับ 0



15. ขั้วกลาส-คาโลเมล ใช้วัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.00 ได้เท่ากับ 0.0620 โวลต์ เมื่อเปลี่ยนสารละลายบัฟเฟอร์เป็นสารละลายตัวอย่าง พบว่า วัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้เท่ากับ 0.2794 โวลต์
- จงคำนวณหา pH ของสารละลายตัวอย่าง
  - สมมติว่า ค่า K มีความไม่แน่นอน  $\pm 0.001$  โวลต์ เนื่องจากความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลายระหว่างการ standardize กับการวัดค่า จงหาช่วงความเข้มข้นของ  $H^+$  ที่อยู่ระหว่างช่วงของความไม่แน่นอนนี้
16. ข้อมูลข้างล่างนี้ได้จากการวิเคราะห์ที่ pH 7 และอุณหภูมิ 25°C โดยใช้ขั้ว sodium selective glass electrode และขั้ว  $Ag/AgCl$  (1 M KCl) เป็นขั้วอ้างอิง จงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $Na^+$  ในสารละลายตัวอย่าง

pNa	E(V)
0.00	0.122
1.00	0.062
2.00	0.000
3.00	-0.059
4.00	-0.117
5.00	-0.148
6.00	-0.165
sample	-0.050

17. ข้อมูลข้างล่างนี้ ได้จากการวิเคราะห์โดยใช้ขั้ว cadmium – selective solid electrode โดยที่ความแรงของไอออน ( $\mu$ ) ในสารละลายทุก ๆ สารละลายมีค่าเท่ากับ 0.3 M และขั้วอ้างอิง คือ SCE จงหาความเข้มข้นของ  $Cd^{2+}$  ในสารละลายตัวอย่าง

$\text{Cd}^{2+}(\text{M})$	$E(\text{V})$
$1.00 \times 10^{-1}$	-0.115
$8.75 \times 10^{-2}$	-0.150
$1.00 \times 10^{-3}$	-0.175
$3.16 \times 10^{-5}$	-0.213
$3.16 \times 10^{-6}$	-0.242
sample	-0.200

18. นักชีวเคมีต้องการวิเคราะห์หาปริมาณฟลูออไรด์ในไลโปโซม (liposomes) จึงได้ทำแคลิเบรชันเคอร์ฟจากสารละลายฟลูออไรด์มาตรฐาน โดยใช้ขั้ว fluoride selective electrode ได้ข้อมูลดังนี้

$\text{F}^{-}(\text{M})$	$E_{\text{obs}}(\text{mV})$
$6.00 \times 10^{-4}$	+ 2.5
$1.20 \times 10^{-3}$	+ 19.0
$2.20 \times 10^{-3}$	+ 34.8
$3.69 \times 10^{-3}$	+ 48.0
$5.67 \times 10^{-3}$	+ 59.0
$8.62 \times 10^{-3}$	+ 69.8
$1.25 \times 10^{-2}$	+ 79.2
$2.07 \times 10^{-2}$	+ 91.7
$2.97 \times 10^{-2}$	+ 102
$4.37 \times 10^{-2}$	+ 112
$6.16 \times 10^{-2}$	+ 121
$8.73 \times 10^{-2}$	+ 130
$1.19 \times 10^{-1}$	+ 138

- เมื่อนำสารละลายตัวอย่างมาวัดค่าศักย์ไฟฟ้า ปรากฏว่าได้  $E_{obs} = 96.0$  มิลลิโวลต์ จงหาความเข้มข้นของฟลูออไรด์ในสารตัวอย่างจากแคลิเบรชันเคอร์ฟ ซึ่งสร้างได้จากการพลอตกราฟให้ค่า  $E_{obs}$  เป็นแกน y และ  $-\log[F^-]$  เป็นแกน x
19. ความเข้มข้นของโซเดียมไอออนในสารละลายถูกนำมาวิเคราะห์โดยใช้ขั้วกลาสเมมเบรน การวิเคราะห์วัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้เท่ากับ 0.2331 โวลต์ เมื่อจุ่มขั้วลงในสารละลายตัวอย่าง 10.0 ลบ.ซม. จากนั้นเติมสารละลายมาตรฐานของโซเดียมไอออนที่เข้มข้น  $2.00 \times 10^{-2}$  M จำนวน 1.00 ลบ.ซม. ลงในสารละลายตัวอย่างแล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้า พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าลดลงเป็น 0.1846 โวลต์ จงคำนวณหาความเข้มข้นของโซเดียมไอออนและ pNa ของสารละลายตัวอย่าง
  20. ความเข้มข้นของแคลเซียมไอออนในสารละลายวิเคราะห์ได้โดยใช้ขั้วเมมเบรนของเหลว เมื่อจุ่มขั้วเมมเบรนของเหลวลงในสารละลายตัวอย่างจำนวน 25.0 ลบ.ซม. พบว่าวัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้เท่ากับ 0.4965 โวลต์ จากนั้นเติม 2.00 ลบ.ซม. ของสารละลาย  $CaCl_2$  เข้มข้น  $5.45 \times 10^{-2}$  F แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้เป็น 0.4117 โวลต์ จงคำนวณหาความเข้มข้นของแคลเซียมไอออนและ pCa ในสารละลายตัวอย่าง
  21. ขั้ว cadmium selective electrode ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์วิธีเติมสารละลายมาตรฐาน (standard addition method) ปริมาตรของสารตัวอย่าง  $Cd^{2+}$  ที่ใช้เท่ากับ 100 ลบ.ซม. วัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้เท่ากับ 379 มิลลิโวลต์ หลังจากเติมสารละลายมาตรฐานของ  $Cd^{2+}$  1.00 ลบ.ซม. เข้มข้น 1.00 M ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าเท่ากับ 414 มิลลิโวลต์ จงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $Cd^{2+}$  ในสารละลายตัวอย่าง
  22. จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วแอโนด Pb เทียบกับขั้ว SCE หลังจากเติม 0.00, 10.00, 20.00, 24.00, 24.90, 25.00, 25.10, 26.00 และ 30.00 ลบ.ซม. ของ 0.2000 F  $NaIO_3$  ลงใน 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.0500 F  $Pb(NO_3)_2$  ค่า  $K_{sp}$  ของ  $Pb(IO_3)_2$  เท่ากับ  $3.2 \times 10^{-13}$
  23. จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ประกอบด้วยขั้ว SCE และ  $Ag/AgCl$  จุ่มในสารละลายที่จะถูกติเตอรต์จำนวน 50.00 ลบ.ซม. ของ 0.0150 M  $NaCl$  แล้วติเตอรต์ด้วย 0.100 M  $AgNO_3$  ไปจำนวน 5.00 และ 10.00 ลบ.ซม.
  24. ข้อมูลข้างล่างนี้ได้จากการทำโพเทนชิโอเมตริกติเตอรชันของ 50.0 ลบ.ซม. ของสารละลายกรดเกลือ ด้วย 0.100 M โซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยการใช้ขั้วกลาสสำหรับ

วัด pH จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายกรดเกลือ

ปริมาตร NaOH (ลบ.ชม.)	pH
4.00	1.12
9.00	1.30
14.00	1.50
19.00	1.88
21.00	2.14
23.00	2.50
24.00	6.97
25.00	11.01
27.00	11.55
29.00	11.80
35.00	12.16
40.00	12.33
50.00	12.16

25. จงสร้างกราฟอนุพันธ์ครั้งแรก และอนุพันธ์ครั้งที่ 2 จากข้อมูลที่ได้จากโจทย์ข้อ 24
26. จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย หลังจากเติม 5.00, 15.0, 25.0, 30.0, 35.0, 39.0, 40.0, 41.0, 45.0 และ 50.0 ลบ.ชม. ของ 0.100 F  $\text{AgNO}_3$  ลงใน 50.0 ลบ.ชม. ของ 0.080 F  $\text{KSCN}$  และสร้างกราฟของการติเตลดจากข้อมูลที่คำนวณได้
27. 40.00 ลบ.ชม. ของสารละลาย 0.1000 N  $\text{U}^{4+}$  ถูกนำมาเจือจางให้เป็น 75.0 ลบ.ชม. แล้วติเตลดด้วย 0.0800 N  $\text{Ce}^{4+}$  โดยที่ pH ของสารละลายถูกทำให้คงที่เท่ากับ 1.00 ตลอดการติเตลด ( $E^\circ$  ของ  $\text{Ce}^{4+} = 1.44$  โวลต์)
- a) จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วบอกลที่ใช้เป็นแคโทดเทียบกับขั้ว SCE หลังจากเติม 5.00, 10.00, 15.00, 25.00, 40.00, 49.00, 50.00, 51.00 และ 60.00 ลบ.ชม. ของ  $\text{Ce}^{4+}$
- b) สร้างดิเทรชันเคอร์ฟจากข้อมูลที่คำนวณได้